

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

Du 15 février 1909

SECTION DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE

ALUMINIUM ET COMPOSÉS

(A L'EXCLUSION DES SILICATES)

PAR

Maurice FRANÇOIS

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN DES HÔPITAUX

PARIS

IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE

9, RUE DE FLEURUS, 9

1909



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

Du 15 février 1909

SECTION DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE

ALUMINIUM ET COMPOSÉS

(A L'EXCLUSION DES SILICATES)

PAR

Maurice FRANÇOIS

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PHARMACIEN DES HÔPITAUX

PARIS

IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE

9, RUE DE FLEURUS, 9

1909



JUGES DU CONCOURS

MM. BOUCHARDAT, Président.
VILLIERS
GAUTIER
LEBEAU

MM. MOUREU
FAVREL
FONZES-DIACON

JUGES SUPPLÉANTS

MM. GRIMBERT
GUERBET

MM. DELÉPINE
TASSILLY

CANDIDATS

MM. BOUGAULT
COUSIN
DEFACQZ

MM. FRANÇOIS
VALEUR

ALUMINIUM ET COMPOSÉS

INTRODUCTION

ÉTAT NATUREL

Suivant une opinion très probable, la terre a dû former à l'origine un amas sphérique de matériaux fluides superposés par ordre de densité. Lorsque les progrès du refroidissement amenèrent la formation d'une croûte externe, cette croûte ne pouvait manquer de se produire par l'union de la silice, l'élément réfractaire et léger par excellence, et de l'alumine, non moins réfractaire, avec les métaux les moins lourds. Cette croûte dut flotter d'abord à la surface du bain métallique comme font les scories sur les métaux en fusion; quand elle devint consistante, elle forma une écorce solide séparant le noyau métallique de l'atmosphère⁽¹⁾.

Cette théorie nous explique d'une façon parfaite l'abondance de l'alumine dans la croûte terrestre. Si l'oxygène constitue la moitié environ du poids de la croûte terrestre accessible à nos investigations et si le silicium forme 28 pour 100 de toutes les masses cristallines d'origine éruptive, l'aluminium vient immédiatement après ces deux éléments, comme abondance.

Cette énorme quantité d'aluminium s'est solidifiée sous forme de silicates et principalement de feldspaths, composés qui entrent abondamment dans la constitution des roches et en particulier des granites, des syénites, des porphyres, gneiss, trachytes, etc. Sous cette forme compacte et cristalline, ces silicates sont peu susceptibles d'être utilisés comme minerais d'alumine. Mais, sous l'action

(1) DE LAPPARENT, *Traité de géologie*.

prolongée des agents atmosphériques, ils se sont détruits en donnant naissance à des silicates d'alumine amorphes, les kaolins et les argiles, qui, eux, sont de véritables minerais d'alumine.

A ce titre, nous dirons donc quelques mots des feldspaths, puis, négligeant les très nombreux silicates cristallisés contenant de l'alumine, nous mentionnerons les quelques minéraux non silicatés qui intéressent directement ce travail.

Les *feldspaths* sont formés par l'union de la silice et de l'alumine avec des bases exclusivement empruntées aux alcalis et aux terres alcalines; ces bases sont surtout la potasse, la soude et la chaux.

Dans les feldspaths, le rapport de l'oxygène de l'alumine à celui des autres bases est toujours de 5 à 1; la proportion de l'oxygène de la silice varie et caractérise chaque espèce. On désigne sous le nom de rapport d'oxygène les proportions relatives de l'oxygène combiné au métal alcalin, à l'aluminium et au silicium, la quantité combinée au métal alcalin étant prise égale à 1.

Le feldspath à base de potasse, l'orthose, cristallise dans le système monoclinique, tandis que tous les autres sont tricliniques avec des formes extrêmement voisines de la première. Les feldspaths sont caractérisés par un clivage très facile parallèle à la base p et par un autre un peu moins facile parallèle à g^1 . Dans l'orthose, l'angle de p avec g^1 est droit, d'où son nom ($\acute{\omicron}\rho\theta\acute{\omicron}\varsigma$, droit); dans tous les autres, le même angle est oblique, d'où la désignation générique de plagioclases ($\pi\lambda\acute{\alpha}\gamma\iota\omicron\varsigma$, oblique)⁽¹⁾.

Les principales variétés de feldspath sont :

L'*orthose*, silicate d'alumine et de potasse, $K^2O, Al^3O^3, 6SiO^2$ (Rapport d'oxygène, 1:3:12). Il est cristallisé dans le système monoclinique. Il présente des macles fréquentes dont les plus répandues sont celles de Carlsbad et de Baveno. Incolore et transparent, il constitue une variété nommée *adulaire*.

Le *microcline* a la même composition que l'orthose mais cristallise dans le système triclinique; l'angle des faces de clivage pg^1 est de $90^\circ, 16'$. Il est très commun dans les roches, et ses cristaux sont généralement formés de lames extrêmement minces maclées suivant g^1 .

L'*albite*, silicate d'alumine et de soude $Na^2O, Al^3O^3, 6SiO^2$ (Rapport

⁽¹⁾ DE LAPPARENT, *Cours de minéralogie*, p. 596.

d'oxygène, 1:5:12), cristallise dans le système triclinique. Elle est généralement de couleur blanche comme l'indique son nom et présente fréquemment la macle dite de l'albite, caractérisée par une gouttière avec angle rentrant de $172^{\circ}, 48'$.

L'*oligoclase*, silicate d'alumine et de soude, avec un peu de potasse, de chaux et de magnésie ayant pour formule $\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SiO}^2$ (Rapport d'oxygène, 1:3:10), cristallise dans le système triclinique.

L'*andésine*, silicate d'alumine, de chaux et de soude, de formule générale $\text{RO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2$ (Rapport d'oxygène, 1:3:8), est abondante dans les roches trachytiques et dans les produits des éruptions volcaniques modernes; elle cristallise encore dans le système triclinique.

Le *labrador*, silicate d'alumine et de chaux avec un peu de soude, répond à la formule $\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{SiO}^2$ (Rapport d'oxygène, 1:3:6).

Enfin, l'*anorthite*, silicate d'alumine et de chaux, $\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2$ (Rapport d'oxygène, 1:3:4), cristallise dans le système triclinique en cristaux vitreux et transparents et est par excellence le feldspath basique et calcaire.

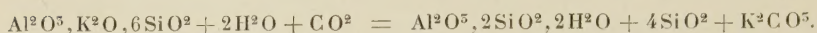
Derrière ces feldspaths, on peut ranger une famille de feldspaths hydratés caractérisés par la présence constante de l'eau, par leur couleur blanche et la propriété qu'ils possèdent de se gonfler et de bouillonner dans la flamme du chalumeau. On les nomme *zéolithes* (ζέω, bouillir). Si l'on fait abstraction de la quantité d'eau, les rapports d'oxygène y sont les mêmes que dans les feldspaths. Les zéolithes remplissent des amygdales dans les roches basiques vacuolaires.

Les plus fréquentes sont le *mésotype* : $\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$; l'*analcime* : $\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$; la *stilbite* : $\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{SiO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, et l'*heulandite* de même formule; l'*apophyllite* et la *chabasie* dont les formules sont mal déterminées.

Cependant et dès leur formation, la surface des roches qui contiennent des feldspaths a été attaquée par les eaux chargées d'acide carbonique. Sous cette influence, les feldspaths ont été décomposés en donnant des carbonates alcalins ou alcalino-terreux, de la silice et du silicate d'alumine. De ces matériaux provenant de la décomposition des feldspaths, les carbonates et la silice ont été dissous par l'eau et entraînés à l'état de solution; le silicate d'alumine, inso-

luble, entraîné à faible distance dans les bassins où il s'est accumulé, a constitué les argiles et les kaolins, d'où le nom de *kaolinisation* attribué à ce mode d'altération des roches feldspathiques.

On exprime cette transformation par l'équation



Le quartz des roches et les nombreux minéraux accidentels qu'elles contiennent, comme le mica, la chlorite, le rutile, l'épidote, le zircon, la tourmaline, échappent à la kaolinisation et on peut en reconnaître au microscope de petits cristaux dans presque toutes les argiles, ce qui confirme cette théorie de la formation des argiles.

Il est d'ailleurs juste de dire que pour certains grands gisements de kaolin, tels que ceux du Limousin que l'on trouve en place au milieu de la roche qui leur a donné naissance, la kaolinisation est attribuée à l'action violente du fluor sur la pegmatite en voie de formation. Ainsi, les feldspaths, matières presque inutilisables en chimie à cause de leur compacité, se trouvent transformés par la Nature en substances amorphes facilement attaquables, qui sont de véritables minerais de l'aluminium.

Sous le nom d'*argiles*, on désigne des substances qui sont essentiellement composées de silice, d'alumine et d'eau. Les argiles absorbent facilement l'eau, la retiennent avec énergie et happent à la langue parce qu'elles s'emparent de l'humidité répandue à sa surface.

Les phénomènes qui se produisent pendant le chauffage des argiles permettent de les diviser en un certain nombre de groupes. Lorsqu'on chauffe les argiles, on observe en effet dans la marche de la température des ralentissements correspondant à la déshydratation et en plus, dans certains cas, de brusques accélérations indiquant un phénomène accompagné d'un dégagement de chaleur. De nombreuses observations ont conduit M. Le Chatelier à rapporter les argiles à cinq types bien tranchés, définis par la position des ralentissements et des accélérations qu'ils présentent⁽¹⁾.

1^{er} groupe. — Caractérisé par un ralentissement marqué entre 150 et 200 degrés, un ralentissement très important vers 700 degrés et une accélération brusque commençant à 1000 degrés.

LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 104, p. 1445 et 1517, 1887.

Le type de ce groupe est l'*halloysite*, de formule $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2, 2\text{H}^2\text{O} + \text{Aq.}$ — Après qu'on les a débarrassées par lavage du quartz qu'elles contiennent, beaucoup d'argiles sédimentaires appartiennent à ce groupe; par exemple : l'argile réfractaire de Forges, la terre à creusets, la terre de pipe, la terre à poteries de grès et de faïence.

2^e groupe. — Caractérisé par un ralentissement net entre 150 et 200 degrés et par une accélération brusque à 1000 degrés. Le type de ce groupe est l'*allophane*, de formule $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2 + \text{Aq.}$

3^e groupe. — Ralentissement marqué se terminant à 770 degrés; accélération légère, en réalité presque insensible, vers 1000 degrés. Le *kaolin* $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ est le type de ce groupe.

4^e groupe. — Premier ralentissement net finissant à 700 degrés, deuxième ralentissement douteux à 850 degrés; pas d'accélération à 1000 degrés. Le type de ce groupe est la *pyrophyllite* $\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2, \text{H}^2\text{O}$.

5^e groupe. — Premier ralentissement important finissant vers 200 degrés, deuxième moins marqué à 770 degrés, troisième douteux à 950 degrés. Aucune accélération à 1000 degrés. C'est le groupe de la *montmorillonite* $\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2, \text{H}^2\text{O} + \text{Aq.}$ Dans ce groupe se rangent les argiles impures et fusibles, riches en alcalis, chaux et manganèse.

Il convient de ranger à la suite des argiles la *bauxite* ou *beauxite*, minéral décrit pour la première fois par Berthier⁽¹⁾ et étudié par H. Sainte-Claire Deville⁽²⁾, très abondant dans la commune de Baux près d'Arles, dans les départements du Gard et du Var, en Calabre, etc. Cette matière est considérée par les uns comme une argile très riche en alumine (elle contient en effet toujours une proportion importante de silice); par les autres comme un hydrate d'aluminium où le fer remplace l'aluminium par isomorphisme. On la range alors près du diaspore et lui attribue la formule théorique $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. Elle est généralement constituée par un mélange d'alumine et de sesquioxyde de fer avec des proportions variables de sable siliceux et titanifère, de corindon et de calcaire. La proportion d'alumine y est de 50 à 65 pour 100.

Parmi les gîtes les plus exploités actuellement, on peut compter

(1) BERTHIER, *Annales des Mines* (1^{re} série), 6, p. 531, 1821.

(2) DEVILLE, *Annales de Chim. et de Phys.*, (3), 61, p. 309, 1861.

ceux de Glenvarel dans le comté d'Antrim, au nord de l'Irlande, ceux du district de Barnsley, comté de Bartow (Géorgie) et ceux de Villeyrac (Hérault).

Si cette variété d'alumine hydratée est intéressante parce qu'elle constitue le minerai d'où l'on peut retirer le plus facilement l'alumine à l'état de pureté, l'alumine anhydre cristallisée ne mérite pas moins de nous arrêter.

L'alumine cristallisée Al^2O^3 est désignée sous le nom de *corindon* (de Korund, son nom en indien). Sa grande dureté, qui vient après celle du diamant dans l'échelle de dureté de Mohs, suffit à elle seule à caractériser le corindon qui cristallise dans le système rhomboédrique (Angle du rhomboèdre : $86^{\circ}, 4'$). Les formes ordinaires sont le prisme hexagonal basé $d^1 a^1$ et des isocéloèdres aigus.

Les cristaux sont fréquemment colorés par des traces d'oxydes métalliques; ils peuvent être opaques ou transparents. Lorsqu'ils sont transparents ou à la fois transparents et colorés, ils constituent des pierres précieuses que l'on distingue en faisant suivre leur nom de l'adjectif *oriental*. Le *saphir oriental* est bleu, le *rubis oriental* est rose, la *topaze orientale* jaune, l'*émeraude orientale* verte, l'*améthyste orientale* violette. On désigne une variété incolore sous le nom de *saphir blanc*.

Enfin, une variété impure, constituée par un mélange de petits cristaux de corindon coloré avec des proportions élevées de magnétite et d'oligiste constitue l'*émeri* et est employée pour le polissage.

L'alumine se rencontre fréquemment dans la Nature combinée aux oxydes métalliques et constituant des aluminates cristallisés. Après le *cymophane* ou aluminat de glucine GlO, Al^2O^5 , cristallisant dans le système orthorhombique, la plus intéressante de ces combinaisons est le *spinelle* ou *rubis spinelle*, aluminat de magnésie de formule MgO, Al^2O^5 . Il cristallise dans le système cubique, la forme dominante étant l'octaèdre a^1 , presque toujours maculé parallèlement à a^1 (macle des spinelles). Par suite de la présence d'oxydes étrangers, sa couleur est variable, mais le plus fréquemment rouge foncé (rubis balais des joailliers). Le spinelle est le type d'une famille de minéraux constitués par la combinaison d'un sesquioxyde et d'un protoxyde et cristallisant dans le système cubique. Le *chlorospinelle*, aluminat de magnésie ferrique que l'on rencontre dans l'Oural, et

la *gahnite*, aluminate de zinc coloré en bleu, font partie de cette famille.

Des phosphates d'alumine généralement fluorifères se rencontrent dans la Nature. tels sont : la *warellite*, la *turquoise*, la *klaprothine* et l'*amblygonite* qui contient une forte proportion de lithine. Leurs formules sont mal établies.

Il ne reste plus, pour terminer ce long exposé, qu'à parler d'un minéral important, qui a successivement servi de minéral de soude, de minéral d'alumine et de minéral de fluor, la *cryolithe*. La *cryolithe* (ꝯꝯꝯꝯꝯ, glace) est un fluorure d'aluminium et de sodium de formule $Al^3F^6, 6NaF$. Elle cristallise dans le système triclinique, mais se rencontre généralement en masses laminaires d'un blanc de neige, faciles à caractériser. Ces masses se clivent en effet facilement suivant trois directions rectangulaires ; un fragment fond à la flamme d'une bougie en colorant cette flamme en jaune et, chauffé avec de l'acide sulfurique, dégage de l'acide fluorhydrique.

Ce minéral est peu abondant. On le rencontre en filons dans le gneiss à Arkut (Groenland) et à Minsk (Oural). La cryolithe du Groenland, purifiée par des traitements mécaniques des impuretés qu'elle contient (galène, sidérose, etc.), est à l'heure actuelle livrée au commerce par l'usine d'Øeresung (Øeresung kemiske Fabriker. — Danemark).

HISTORIQUE GÉNÉRAL

Comme dans beaucoup d'autres branches de la science, les connaissances que nous possédons sur l'aluminium et ses composés ne se sont pas accumulées d'une façon lente et continue, mais sont le résultat d'un petit nombre de découvertes importantes dont chacune a ouvert des aperçus nouveaux et servi de point de départ à des études de détail.

Vers l'époque de la Révolution française, un certain nombre de composés importants de l'aluminium sont connus : l'alumine, le sulfate d'alumine, les aluns. Ils sont utilisés dans les arts, mais les chimistes ne connaissent pas la nature de l'alumine plus que celle des terres et des alcalis. En 1797, Chaptal montre que l'on peut préparer le sulfate d'alumine en traitant l'argile par l'acide sulfurique ou plus exactement par un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène.

Vauquelin montre, la même année, la nécessité d'ajouter au sulfate d'alumine un sel de potasse pour obtenir l'alun; en 1814, il établit la composition de l'alun par des analyses précises. En 1807, Davy, développant les conclusions générales qui découlent de la décomposition de la potasse par la pile et de la découverte du potassium, annonce que l'alumine doit être un oxyde dont le métal pourra être extrait par électrolyse.

Ørsted, en 1824, prépare le chlorure d'aluminium anhydre en faisant agir au rouge le chlore sur un mélange d'alumine et de charbon et cette découverte permet à Wohler, en 1828, d'isoler l'aluminium en faisant agir le potassium sur le chlorure anhydre.

De 1855 à 1862, les travaux importants se multiplient. Henri Sainte-Claire Deville découvre le fluorure d'aluminium anhydre; Weber, les bromure et iodure d'aluminium. Développant la découverte de Wohler, Deville prépare l'aluminium pur en assez grande quantité pour en fixer les propriétés. Il consacre plusieurs années à en fonder la préparation industrielle et s'attache, avec une foi robuste, à démontrer ses qualités et ses avantages et à lui trouver des applications. Non seulement, il crée la fabrication de l'aluminium par des procédés chimiques, mais il établit qu'il peut être préparé par électrolyse des sels fondus.

En 1850, Ebelmen reproduit artificiellement le rubis, c'est-à-dire l'alumine cristallisée et le spinelle, c'est-à-dire l'aluminate de magnésie avec toutes les propriétés qu'ils ont dans la nature. Graham, en 1862, au cours de sa remarquable étude sur la diffusion, prépare l'alumine colloïdale.

Après cette grande époque, on constate un temps d'arrêt. Cependant, les méthodes nouvelles dont il est le créateur conduisent Moissan à découvrir, en 1894, le carbure d'aluminium. Vers cette époque, les sulfures, sélénures, tellures, phosphures d'aluminium sont bien étudiés.

Vers 1889, la fabrication de l'aluminium entre dans une voie nouvelle. Il est préparé en grand, d'abord par des procédés chimiques fort voisins de ceux de Sainte-Claire Deville, puis par des procédés électriques qui permettent de le produire en abondance à un prix moins élevé que l'étain et à peine supérieur à celui du cuivre.

Les propriétés du métal sont mieux étudiées. En même temps qu'on lui trouve des applications nouvelles, on lui découvre des propriétés jusque-là insoupçonnées. On s'aperçoit que, sous certains

états physiques et à température élevée, il jouit d'affinités chimiques très puissantes et est un réducteur extrêmement énergétique. Considéré sous ce jour nouveau, il trouve de nombreuses applications comme dans l'affinage de l'acier, la production des métaux difficilement fusibles et des hautes températures par les procédés créés en 1898 par Hans Goldschmidt et que l'on désigne sous le nom d'aluminothermie.

ORDRE ADOPTÉ

Comme l'a fait remarquer Debray la préparation de l'aluminium métallique suppose des connaissances approfondies en chimie, ce qui explique qu'elle se soit produite tardivement. Elle suppose la parfaite connaissance de la préparation et des propriétés du chlorure d'aluminium et des chlorures doubles, du fluorure d'aluminium et des fluorures doubles, sur lesquels on fait réagir les métaux alcalins pour obtenir l'aluminium.

Dans beaucoup de cas, comme pour l'or, le cuivre, le fer, la connaissance du métal a précédé de longtemps la connaissance des composés chimiques qui en dérivent, et, alors, il est logique, dans un exposé, de faire précéder l'histoire des combinaisons de l'histoire du métal. Il n'en est pas de même pour l'aluminium et nous avons cru bien faire en reportant la préparation et les propriétés du métal à la fin de ce travail.

Cela nous évitera beaucoup de redites et le lecteur y trouvera son avantage, parce qu'il est toujours plus facile de suivre un travail exposé suivant l'ordre historique ou chronologique.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Combinaisons avec les métalloïdes de la 1^{re} famille.

FLUORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE, Al^3F^6 .

Préparation. — Le fluorure d'aluminium anhydre a été découvert par Sainte-Claire Deville ⁽¹⁾. En dirigeant un courant d'hydrogène saturé de vapeurs de fluorure de silicium dans un tube de porcelaine porté au rouge et contenant une nacelle remplie d'aluminium, il obtint à la fois du silicium et du fluorure d'aluminium cristallisé qu'il débarrassait du silicium, en le traitant par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique qui dissout le silicium sans attaquer le fluorure.

Il donna presque aussitôt une méthode plus facile de préparation de ce corps. Il suffit en effet de verser sur de l'alumine calcinée de l'acide fluorhydrique pur en excès, de sécher fortement le mélange et de l'introduire dans un tube de charbon ou de platine chauffé au rouge blanc et traversé par un courant d'hydrogène, pour voir se sublimer le fluorure d'aluminium qui vient se déposer sous forme de trémies sur les parties froides du tube.

Brunner ⁽²⁾ a en quelque sorte donné l'explication du second mode de préparation de Deville, en montrant que l'alumine chauffée au rouge dans un creuset de platine absorbe de l'acide fluorhydrique en quantité exactement nécessaire pour se transformer en fluorure d'aluminium avec perte d'eau.

⁽¹⁾ DEVILLE, *Comptes rendus*, **42**, p. 49, 1856.

id. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **49**, p. 79, 1857.

⁽²⁾ BRUNNER, *Ann. de Poggendorff*, **98**, p. 488, 1856.

Ces procédés sont des méthodes de laboratoire. Deville chercha à rendre la préparation plus facile et industrielle. Dans ce but, il montra d'abord ⁽¹⁾ que le fluorure d'aluminium se produit quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'alumine et de fluorure de calcium fortement chauffé dans un tube de charbon, procédé qui ne diffère du précédent qu'en ce que l'acide fluorhydrique est produit économiquement sur place. Le fluorure formé distille.

Il indiqua qu'on peut préparer plus facilement encore le fluorure d'aluminium amorphe en fondant un mélange équimoléculaire de cryolithe et de sulfate d'alumine ⁽²⁾. Dans cette réaction, il se produit du fluorure d'aluminium et du sulfate de sodium qui peut être séparé par l'eau.

Friedel ⁽³⁾, bien plus tard, a indiqué, dans une très courte communication à la Société chimique, que le sulfate d'aluminium transforme à froid, et plus rapidement à chaud, le fluorure de calcium en fluorure d'aluminium.

Le fluorure d'aluminium ayant été employé dès 1885, en quantités considérables pour la préparation de l'aluminium par voie électrolytique, on l'a fabriqué en grandes quantités dès cette époque. Le procédé le mieux établi est celui de Grabau ⁽⁴⁾, qui semble basé sur les indications de Friedel.

Si l'on traite du fluorure de calcium finement pulvérisé par une solution chaude de sulfate d'alumine, la plus grande partie de l'acide sulfurique combiné à l'alumine se sépare sous forme de gypse insoluble et il se forme du fluorure d'aluminium qui reste en dissolution sous forme d'un sel particulier, combinaison de fluorure et de sulfate d'aluminium, $\text{Al}^2\text{F}^4(\text{SO}^4)$,



Après séparation du sulfate de chaux et de l'excès de spath fluor, on concentre la liqueur et on y ajoute une quantité de fluorure alcalin telle qu'elle soit équivalente à l'acide sulfurique contenu dans le fluosulfate. On calcine le produit desséché et on épuise

⁽¹⁾ DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **49**, 79, 1857.

⁽²⁾ DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **61**, p. 309, 1861.

⁽³⁾ FRIEDEL, *Bulletin Soc. chimique* (nouvelle série), **21**, p. 241, 1874.

⁽⁴⁾ GRABAU, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, p. 694, 1889.

par l'eau. La partie insoluble constitue le fluorure d'aluminium,



Propriétés. — Le fluorure d'aluminium anhydre est un corps incolore, cristallisant en rhomboèdres de $88^{\circ},50'$, très voisins du cube, jouissant de la propriété de se grouper en trémies, propriété qui appartient, comme l'on sait, au cube et au rhomboèdre voisin du cube. Il n'est volatil qu'au rouge blanc.

C'est une des matières les plus inattaquables de la chimie. Il est insoluble dans l'eau, il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide fluorhydrique, ni par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique. Une solution bouillante de potasse n'a qu'une action insensible sur lui et il faut le traiter longtemps par le carbonate de sodium fondu au rouge sombre, pour le dissoudre.

FLUORURÉ D'ALUMINIUM HYDRATÉ, $\text{Al}^3\text{F}^6, 7\text{H}^2\text{O}$.

Le fluorure d'aluminium anhydre, étant complètement insoluble dans l'eau, ne peut fournir le fluorure hydraté par contact avec ce liquide. Pour préparer cet hydrate, Deville⁽¹⁾ met de l'acide hydrofluosilicique $\text{SiF}^4, 2\text{HF}$, en contact avec de l'alumine calcinée; il se forme d'abord un fluosilicate d'alumine neutre $(\text{SiF}^3)^3, \text{Al}^2\text{F}^6$, puis, quand on ajoute de l'alumine et qu'on prolonge la digestion, il se dépose de la silice et il se forme du fluorure d'aluminium hydraté soluble. En sorte que la réaction totale qui se produit dans cette préparation est exprimée par l'équation :



La liqueur évaporée ne perd pas d'acide et laisse déposer pendant la concentration une poudre cristalline qui possède la composition $\text{Al}^3\text{F}^6, 7\text{H}^2\text{O}$. Sainte-Claire Deville n'a pas déterminé la solubilité de cet hydrate, mais le considère comme fortement soluble.

M. Baud⁽²⁾ affirme que l'hydrate de Deville, après cristallisation, est peu soluble et il prépare une variété ayant également pour composition $\text{Al}^3\text{F}^6, 7\text{H}^2\text{O}$, mais plus soluble, en ajoutant à une solution

⁽¹⁾ DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **61**, p. 309, 1861.

⁽²⁾ BAUD, *Thèse de Doctorat*, p. 54. Paris, 1905.

concentrée et neutre d'alumine dans l'acide fluorhydrique deux fois son volume d'alcool absolu. L'alcool précipite une masse gommeuse prenant en quelques minutes une texture cristalline.

Déville fait remarquer combien il est singulier de voir le fluorure d'aluminium anhydre si parfaitement insoluble et inattaquable, tandis que son hydrate est soluble dans l'eau et attaqué par l'acide sulfurique. Pour expliquer cette singularité, il a admis que l'hydrate dérive d'un acide hydrofluoaluminique $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{HF}$, dont la cryolithe ($\text{Al}^2\text{F}^6, \text{Na}^6\text{F}^6$) serait le sel neutre de sodium et le fluorure d'aluminium hydraté le sel d'aluminium $\text{Al}^2\text{F}^6, \text{Al}^2\text{F}^6$.

Le fluorure d'aluminium hydraté, soluble ou peu soluble, ne perd pas d'eau dans le vide sec. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il en perd quatre molécules entre 110° et 120° , deux autres entre 150° et 250° . A cette température, le produit a pour composition $\text{Al}^2\text{F}^6, 11\text{H}^2\text{O}$ et ne perd sa dernière molécule d'eau qu'au rouge vif; le fluorure anhydre formé commence alors à se sublimer.

ACIDES HYDROFLUOALUMINIQUES, $\text{Al}^2\text{F}^6(\text{HF})^n$.

D'après Sainte-Claire Deville⁽¹⁾, l'alumine traitée par un excès d'acide hydrofluosilicique $\text{SiF}^4, 2\text{HF}$ donne un liquide acide qui, traité par l'alcool concentré, laisse déposer une matière huileuse se concrétant bientôt en cristaux. Ces cristaux sont formés par un acide hydrofluoaluminique $3\text{Al}^2\text{F}^6, 4\text{HF}, 10\text{H}^2\text{O}$.

Si, au lieu de traiter la liqueur acide par l'alcool, on l'évapore, il se dégage de l'acide fluorhydrique et il reste une matière cristallisée qui, lavée à l'eau bouillante et séchée à l'air, a pour composition $\text{Al}^2\text{F}^6, \text{HF}, 5\text{H}^2\text{O}$.

Quant à l'acide hydrofluoaluminique $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{HF}$, on le prépare en divisant une certaine quantité d'acide fluorhydrique en deux parties égales, saturant l'une des parties avec de l'alumine et ajoutant l'autre.

(1) DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), **61**, p. 328, 1861.

FLUORURES DOUBLES

Le fluorure d'aluminium forme facilement, en se combinant avec les fluorures métalliques, des fluorures doubles dont le plus connu est la cryolithe.

FLUORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM ANHYDRE, $\text{Al}^3\text{F}^6, 6\text{NaF}$.

Nous avons déjà vu que la cryolithe existe dans la Nature. Vers 1855, elle fut introduite en assez grande quantité en Danemark ; elle fut alors utilisée sous le nom de soude minérale pour la préparation de la soude et des savons alumino-sodiques. On l'a ensuite employée pour la préparation simultanée du carbonate de soude et de l'alumine. Sainte-Claire Deville s'en est servi comme fondant dans la préparation de l'aluminium par le chlorure double d'aluminium et de sodium. Enfin, dans ces dernières années, elle a été de nouveau utilisée pour la préparation industrielle de l'aluminium, soit qu'on la réduisit par le sodium, soit qu'on la décomposât par le courant électrique avec ou sans addition d'alumine. C'est dire sa très grande importance.

La cryolithe naturelle étant devenue rare et les besoins de l'industrie considérables, on a été amené à préparer la cryolithe artificiellement.

Préparation. — Les procédés de préparation sont très nombreux mais plus ou moins avantageux.

Commençons par ceux qui emploient la voie humide.

Berzélius ⁽¹⁾ dit que le fluorure aluminico-sodique ou cryolithe est d'une insolubilité très prononcée, si bien que, lorsqu'on ajoute de petites portions d'hydrate d'alumine à une dissolution de fluorure de sodium acide, le sel double se précipite sous forme gélatineuse et la liqueur n'en retient que des traces. Ainsi, la grande facilité avec laquelle le fluorure d'aluminium et le fluorure de sodium se combinent et l'insolubilité du produit résultant rendent sa préparation des plus simples. Deville l'obtient en mélangeant simplement des solu-

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, 3, p. 445.

tions de fluorure de sodium et de fluorure d'aluminium hydraté. La cryolithe se dépose sous forme d'un précipité qu'on calcine.

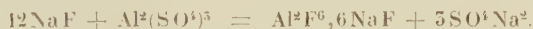
D'après Ditte⁽¹⁾, on peut reproduire la cryolithe en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans un mélange d'aluminate de sodium et de fluorure de sodium, tous deux dissous et employés en proportion convenable. Le précipité qui se dépose a rigoureusement la composition de la cryolithe et il est évident que, par le choix des matières premières, ce procédé peut être appliqué à l'industrie.

L'industrie, en effet, cherche à n'employer comme matières premières que des produits à bon marché, tels que le sulfate d'alumine, le fluorure de calcium, le fluorure de sodium, résidu industriel qui est produit abondamment dans la fabrication de l'aluminium. En plus, elle a une tendance marquée à opérer par voie sèche, les opérations par voie humide étant fort encombrantes, en raison des énormes volumes de liquide mis en œuvre.

Dans cette voie, Deville⁽²⁾ a indiqué un premier procédé industriel encore coûteux qui consiste à saturer par l'acide fluorhydrique un mélange d'une molécule d'alumine et de trois molécules de carbonate de sodium, à sécher et à fondre au rouge.

Dans un second procédé plus économique, il fond du chlorure d'aluminium ou mieux du chlorure double d'aluminium et de sodium avec du fluorure de sodium. Par lavage du produit de la réaction, il enlève le chlorure de sodium formé et le fluorure de sodium en excès ; toute l'alumine reste à l'état de cryolithe insoluble.

Le procédé *Netto*⁽³⁾ est plus avantageux encore. On fond du fluorure de sodium avec du sulfate d'alumine déshydraté et on lessive la masse pour éliminer le sulfate de sodium formé. La cryolithe reste insoluble,



Si l'on veut employer à la place de fluorure de sodium la scorie brute qui se produit par réduction de la cryolithe au moyen du sodium dans le procédé *Netto* et qui est très riche en fluorure alcalin, il convient de fondre la scorie et le sulfate d'alumine dans la proportion de 100 parties de scorie pour 52 parties de sulfate déshydraté.

(¹) DITTE, *Les Métaux*, 2, p. 218.

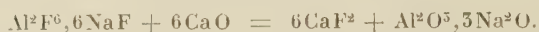
(²) DEVILLE. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 49, p. 79, 1857.

(³) NETTO, *Moniteur scientifique*, p. 1575, 1889.

Il est évident d'ailleurs qu'il suffirait de fondre une molécule de fluorure d'aluminium Al^3F^6 préparé par le procédé Grabau avec six molécules de fluorure de sodium NaF pour obtenir de la cryolithe.

Propriétés. — La cryolithe est une substance blanche, insoluble dans l'eau. Elle cristallise dans le système triclinique.

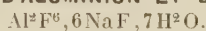
Si, après l'avoir pulvérisée, on la fait bouillir avec un lait de chaux, elle est décomposée: il se forme du fluorure de calcium insoluble et de l'aluminate de sodium soluble.



L'aluminate de soude peut être transformé par l'action d'un courant d'anhydride carbonique en alumine insoluble et carbonate de sodium dissous. Cette réaction produisant deux matières industrielles très employées a été utilisée et pourrait l'être encore si l'on découvrait des gisements abondants de cryolithe.

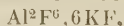
Chauffée avec de l'acide sulfurique, elle fournit de l'acide fluorhydrique et cette préparation est avantageuse, le résidu étant formé de sulfate d'alumine utilisable.

FLUORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM HYDRATÉ.



M. Baud⁽¹⁾ l'a préparé en mélangeant des solutions très étendues de fluorure d'aluminium hydraté et de fluorure de sodium. Il se produit un précipité gélatineux et translucide, qui, séché à l'air, a pour composition $\text{Al}^3\text{F}^6, 6\text{NaF}, 7\text{H}^2\text{O}$.

FLUORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM ANHYDRE.



Ce composé, appelé généralement cryolithe potassique, se prépare comme le fluorure double d'aluminium et de sodium et jouit des mêmes propriétés.

FLUORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM HYDRATÉ.



Ce composé est décrit dans la Chimie de Berzélius⁽²⁾. M. Baud a préparé cette cryolithe potassique hydratée comme la cryolithe sodique hydratée; elle a les mêmes propriétés.

⁽¹⁾ BAUD, *Loco citato*.

⁽²⁾ BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, 3, p. 444.

FLUORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM, $\text{Al}^2\text{F}^6, 4\text{KF}$.

Si l'on verse une dissolution de fluorure de potassium dans une dissolution de fluorure d'aluminium hydraté, en laissant prédominer le dernier, on obtient un précipité gélatineux de formule $\text{Al}^2\text{F}^6, 4\text{KF}$ ⁽¹⁾.

FLUORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM, $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{AzH}^4\text{F}$.

Berzélius⁽²⁾, en faisant digérer de l'hydrate d'alumine dans une solution de fluorure d'ammonium, a obtenu ce fluorure double. Il se dégage de l'ammoniaque et il se forme une masse translucide qui, chauffée et pulvérisée, présente, après dessiccation, la formule $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{AzH}^4\text{F}$. Un composé de même formule a été obtenu par Helmolt⁽³⁾ par mélange d'une solution de fluorure d'aluminium et d'une solution de fluorure d'ammonium. Le même sujet a été traité par Petterson⁽⁴⁾.

FLUORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM HYDRATE.

Cependant, d'après M. Baud⁽⁵⁾, lorsqu'on verse une solution de fluorure d'ammonium dans une solution de fluorure d'aluminium, on n'obtient pas une véritable cryolithe, mais un fluorure double hydraté, qui dérive du fluorure d'aluminium hydraté $\text{Al}^2\text{F}^6, 7\text{H}^2\text{O}$ par remplacement de $4\text{H}^2\text{O}$ par $4\text{AzH}^4\text{F}$. Ce corps se forme même en présence d'un excès de fluorure d'ammonium et lorsqu'on fait le mélange dans la proportion de six molécules de fluorure d'ammonium pour une de fluorure d'aluminium.

FLUORURES DOUBLES DIVERS

Berzélius⁽⁶⁾ a préparé les fluorures doubles d'aluminium et de zinc, d'aluminium et de nickel, d'aluminium et de cuivre, tous trois

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, 3, p. 444.

(2) *Id.*, 3, p. 445.

(3) HELMOLT, *Zeitsch. anorg. Chem.*, p. 5, 1895.

(4) PETTERSEN, *J. praktische Chem.*, (2), 40, p. 55.

(5) BAUD, *Loc. cit.*

(6) BERZÉLIUS, *Ann. de Poggendorff*, 1, p. 46, 1824.

cristallisés, mais n'a fourni aucun renseignement sur leur composition.

MM. Weinland et Koppen⁽¹⁾ ont préparé et décrit un certain nombre de fluorures doubles formés par l'union du fluorure d'aluminium avec les fluorures des métaux divalents.

Ces fluorures sont :

Le fluorure d'aluminium et de fer	$\text{Al}^2\text{F}^6, 2\text{FeF}^2, 14\text{H}^2\text{O}$
Le fluorure d'aluminium et de nickel	$\text{Al}^2\text{F}^6, 2\text{NiF}^2, 14\text{H}^2\text{O}$
Le fluorure double d'aluminium et de zinc	$\text{Al}^2\text{F}^6, 2\text{ZnF}^2, 14\text{H}^2\text{O}$
Les fluorures d'aluminium et de cuivre	$\text{Al}^2\text{F}^6, 4\text{CuF}^2, 22\text{H}^2\text{O}$
	$\text{Al}^2\text{F}^6, 3\text{CuF}^2, 18\text{H}^2\text{O}$
	$\text{Al}^2\text{F}^6, 2\text{CuF}^2, \text{HF}, 16\text{H}^2\text{O}$

CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE, Al^2Cl^6 .

Friedel et Roux⁽²⁾ ont signalé comme possible, et seulement pour prendre date, l'existence d'un sous-chlorure, mais ils ne sont pas revenus sur ce sujet et on ne connaît qu'un chlorure d'aluminium.

Ce composé, très important puisqu'il a amené la découverte de l'aluminium métallique, a été préparé pour la première fois par OErsted en 1824, mais Gay-Lussac et Thénard avaient indiqué dès 1811 la méthode qui devait servir à le préparer. Ces savants disent en effet textuellement dans leurs *Recherches physico-chimiques*⁽³⁾, en parlant de l'action du chlore sur différents corps :

« Il est probable que plusieurs autres terres et surtout la glucine, l'alumine et l'yttria, pourraient, comme la magnésie, décomposer le gaz acide muriatique oxygéné (chlore) à très haute température et on peut assurer que, si cette décomposition a lieu, les muriates qui en résulteront résisteront à l'action du plus grand feu, encore que, par un peu d'eau, ils soient décomposés au-dessous du rouge cerise. On pourrait faciliter cette décomposition en mêlant la base avec un peu de charbon; alors, on parviendrait peut-être à combiner la silice elle-même avec l'acide muriatique. »

Il est impossible de lire dans l'original le travail d'OErsted (OErsted. Oversigt over det K. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlingar og dets Metlemmers Arbeider, fra 51 mai 1824 til

⁽¹⁾ WEINLAND et KOPPEN, *Zeitschrift für anorg. Chemie*, **22**, p. 270, 1900.

⁽²⁾ FRIEDEL et ROUX, *Comptes rendus*, **100**, p. 1191, 1885.

⁽³⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Recherches physico-chimiques*, **11**, p. 145, 1811.

51 mai 1825), mais Wohler ⁽¹⁾ s'exprime ainsi qu'il suit sur la découverte du chlorure d'aluminium et sa transformation en aluminium :

« Il y a quelques années, OErsted découvrit une combinaison liquide de chlore et d'aluminium par un procédé très ingénieux qui consiste à faire passer un courant de chlore sur un mélange d'alumine et de charbon porté au rouge. On obtient suivant lui, de cette combinaison, par l'action de l'amalgame de potassium, un amalgame d'aluminium qui s'oxyde très promptement à l'air et qui se décompose par la distillation en mercure et en aluminium. »

La méthode indiquée par OErsted a été précisée par Wohler, rendue pratique par Sainte-Claire Deville et appliquée ensuite par lui à l'industrie. De très nombreuses variantes ont été proposées, il ne semble pas qu'aucune soit bien établie.

Préparation. — Wohler opérait ainsi. De l'alumine hydratée est mêlée avec de la poussière de charbon, du sucre et de l'huile, de façon à former une pâte épaisse qui est chauffée dans un creuset couvert jusqu'à décomposition de toute matière organique. On obtient de cette manière de l'alumine très intimement mêlée avec le charbon. Ce mélange encore chaud est mis dans un tube de porcelaine qui communique d'un côté avec une source de chlore et de l'autre avec un petit ballon de verre tubulé. L'appareil étant traversé par un courant de chlore, on porte le tube au rouge ; à partir de ce moment, le chlore est absorbé et le chlorure d'aluminium distille et se condense dans les parties froides du tube,



Déville⁽²⁾, en modifiant l'appareil, a rendu la préparation assez facile pour pouvoir préparer 5 kilogrammes de ce corps en une journée. Le mélange d'alumine et de charbon est préparé par la méthode indiquée par Wohler. Le produit découpé avec un couteau se compose de morceaux plus ou moins gros et de poussières qui sont introduits ensemble dans une cornue de grès tubulée, avec tubulure plongeante. Une fois la cornue portée au rouge sombre jusqu'au centre, il fait arriver par la tubulure plongeante un courant de chlore très rapide qui chasse d'abord l'air de l'appareil et fournit bientôt du chlorure d'aluminium en abondance. Pour le

(1) WOHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), 37, p. 66, 1828.

(2) DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 43, p. 1, 1855.

recueillir, Deville s'est servi d'une cloche munie d'une douille qu'il faisait pénétrer dans le col de la cornue. Il fermait l'extrémité beante de la cloche par un entonnoir dont le bord évasé était appliqué contre la cloche et maintenu au moyen d'un lut quelconque. Pour que la douille de la cloche ne s'engorge pas, il faut qu'elle puisse s'échauffer et que la partie du col de la cornue qui sort du fourneau n'ait pas plus de 4 à 5 centimètres de longueur.

Bientôt après, Deville a rendu ce procédé industriel et l'a appliqué à la préparation de l'aluminium dans l'usine de produits chimiques de Javel⁽¹⁾. L'alumine provenant de la calcination de l'alun ammoniacal étant mélangée à du goudron de houille, la pâte bien battue est introduite dans des pots à noir animal, pots en fer que l'on superpose de façon que le fond de l'un forme fermeture pour celui qui est en dessous. Elle est ensuite portée au rouge.

On forme ainsi le charbon alumineux qui est traité par le chlore non plus dans une petite cornue, mais dans une cornue verticale ayant la grandeur des cornues à gaz. Le chlore pénètre par le bas, amené par un tube de porcelaine qui pénètre jusqu'au milieu de la masse de charbon, de façon à ne pas corroder les parois. Le chlorure d'aluminium formé s'échappe à la partie supérieure par un tube latéral et va se condenser dans une chambre voisine en maçonnerie. Au moyen de cet appareil, dont la figure se trouve dans le travail de Deville, on pouvait préparer 50 kilogrammes de chlorure d'aluminium par opération.

Le chlorure d'aluminium ainsi obtenu est toujours impur et contient du chlorure de soufre et du chlorure ferrique, qui lui communique une teinte jaune. Deville le purifiait en le redistillant dans un cylindre en matériaux réfractaires contenant 60 à 80 kilogrammes de pointes de fer. Le chlorure ferrique est aussi volatil que le chlorure d'aluminium, mais le fer métallique le retient en le transformant en chlorure ferreux, relativement fixe. Le fer retient aussi l'acide chlorhydrique qui provient de l'action de l'humidité atmosphérique sur le chlorure d'aluminium et également le chlorure de soufre, qui reste à l'état de protochlorure et de sulfure de fer.

Chlorure d'aluminium pur. — Sainte-Claire Deville et Troost⁽²⁾, dans leurs expériences pour la détermination de la densité de vapeur

⁽¹⁾ DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 46, p. 415, 1856.

⁽²⁾ DEVILLE et TROOST, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 58, p. 276, 1860.

du chlorure d'aluminium, ont purifié le produit commercial en le chauffant avec du fer dans un ballon; le chlorure se sublimait dans la partie haute et froide du ballon en une masse cristalline incolore.

Friedel et Roux ⁽¹⁾ ont montré que l'on réussit encore mieux la purification, si on remplace le fer par l'aluminium métallique et chauffe dans la vapeur de mercure (350°). Mais, il est évident que l'on obtiendra un produit encore plus pur si l'on prend comme base de la préparation l'aluminium pur. C'est ce que fait Gustavson ⁽²⁾ qui dirige un courant de chlore sur l'aluminium en feuilles placé dans un tube à combustion de 40 à 50 centimètres de long et de 15 millimètres de diamètre; il chauffe seulement au début de la réaction qui se produit ensuite d'elle-même. Le chlorure sublimé est recueilli dans un tube court, assez large pour pénétrer à frottement doux sur le plus long.

Seubert et Pollard ⁽³⁾ obtiennent également le chlorure d'aluminium très pur en chauffant de l'aluminium pur au sein d'un courant de gaz chlorhydrique desséché par l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique. Le métal est placé dans un tube en verre de Bohême à parois minces partagé, suivant sa longueur, par plusieurs étranglements placés à la suite du métal, et protégé par un tube concentrique. Il suffit de chauffer dans le courant de gaz chlorhydrique, au moyen d'un bec Bunsen, le métal qui se décape, puis se transforme en chlorure d'aluminium. La réaction une fois amorcée se continue, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, jusqu'à disparition totale de l'aluminium. Continuant à faire passer le courant de gaz chlorhydrique, on sublime très lentement le chlorure, de façon à le faire passer dans les différentes chambres du tube. Si l'on fond à la lampe les étranglements, on a une série de tubes scellés garnis de chlorure d'aluminium pur.

Si l'on chauffe horizontalement un de ces tubes à 200° dans un bloc puis laisse refroidir, on trouve après refroidissement le tube rempli d'une masse cristalline de chlorure d'aluminium que surmontent de magnifiques lamelles hexagonales incolores, très brillantes, de 1 centimètre de large sur 1 millimètre d'épaisseur.

Propriétés physiques. — Le chlorure d'aluminium anhydre pur

(1) FRIEDEL et ROUX, *Comptes rendus*, **400**, p. 4191, 1885.

(2) GUSTAVSON, *Chemische Centralblatt*, **4**, p. 814, 1901.

(3) SEUBERT et POLLARD, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, **24**, p. 2875, 1891.

constitue une masse cristalline incolore et transparente. Il cristallise en prismes hexagonaux dont le pointement paraît octaédrique. Ces prismes dérivent probablement d'un prisme rhomboïdal droit ; leur étude est difficile en raison de leur déliquescence (Sainte-Claire Deville et Troost). Certains cristaux sont constitués par la macle de trois individus orthorhombiques, comme dans l'aragonite maclée ; la macle se traduit souvent à l'œil par une étoile à trois branches, visible au centre du cristal (Seubert et Pollard).

Sous la pression ordinaire, le chlorure d'aluminium se volatilise sans fondre, mais il fond facilement sous pression. Friedel et Crafts ont pu, en se basant sur cette propriété déjà signalée par Deville et Troost, prendre son point de fusion dans un tube étroit fermé aux deux bouts, suffisamment rempli de substance et entièrement plongé dans un bain liquide. Ils ont trouvé pour le point de fusion 190° . Le point de solidification, pris par refroidissement du chlorure fondu sous une pression d'air de 2 atmosphères et demie, a été trouvé de 187° . Ces savants admettent que le point de fusion vrai est compris entre ces deux nombres. Ils ont déterminé le point d'ébullition sous diverses pressions ; il est de $182^{\circ}, 7$ sous 773 millimètres.

Densité de vapeur. — La détermination de la densité de vapeur du chlorure d'aluminium a soulevé une polémique fort ardente. Elle a, en effet, une importance considérable, puisqu'elle sert à déterminer le poids moléculaire de ce corps et par analogie les poids moléculaires des autres composés de l'aluminium.

Elle a d'abord été déterminée en 1860 par Sainte-Claire Deville et Troost ⁽¹⁾, qui dans la vapeur de mercure (350°) ont trouvé 9,35 et dans la vapeur de soufre (440°) ont trouvé 9,347. La densité théorique correspondant à $\text{Al}^3\text{Cl}^6 = 2$ volumes étant 9,27, on devait considérer Al^3Cl^6 comme représentant la molécule.

Mais, Nilson et Petterson ⁽²⁾ ayant déterminé, en 1884, la densité de vapeur du chlorure d'aluminium par la méthode de Dulong entre 1417° et 1260° , ont trouvé dans cet intervalle de température une autre valeur constante, soit 4,27 qui correspond au poids moléculaire AlCl^3 , pour lequel la densité de vapeur théorique est 4,60.

⁽¹⁾ DEVILLE et TROOST, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 58, p. 279, 1860.

⁽²⁾ NILSON et PETTERSON, *Zeitsch. physikalische Chemie*, 4, p. 459, 1884; *Ann. de Chim. et de Phys.*, (6), 9, p. 145, 1890.

Admettant que le chlorure d'aluminium ne prend l'état gazeux parfait que plusieurs centaines de degrés au-dessus de son point d'ébullition, ils ont conclu que la molécule était AlCl^3 et que dès lors, l'aluminium est trivalent. Friedel et Crafts ⁽¹⁾, émus par cette conclusion, ont repris, en s'entourant de toutes les garanties d'exactitude nécessaires, la détermination de la densité de vapeur entre 218° et 432° ; ils ont trouvé des valeurs voisines de 9, confirmant les résultats de Deville et Troost.

Ainsi se sont produites deux opinions opposées sur la valeur du poids de la molécule du chlorure d'aluminium. Les expériences sont rigoureusement faites dans les deux camps, mais la question est de savoir quelle température il faut choisir pour déterminer la densité de vapeur.

Friedel, après avoir fait remarquer que le poids moléculaire Al^3Cl^6 a été adopté, non seulement en se basant sur la densité de vapeur trouvée par Deville et Troost, mais aussi d'après les analogies chimiques, semble avoir conclu sagement, quand il dit : « Toujours est-il que, dans un long intervalle de température, la densité correspond à la formule Al^3Cl^6 et ceci nous semble suffisant pour maintenir celle-ci comme représentant le poids moléculaire du chlorure d'aluminium », et plus tard ⁽²⁾: « Il me semble que la conclusion naturelle est celle-ci : le chlorure d'aluminium a une densité de vapeur correspondant à la formule Al^3Cl^6 entre 200 et 400° . Il en a une deuxième correspondant à AlCl^3 au-dessus de 800° . »

Propriétés chimiques. — Exposé à l'air, le chlorure d'aluminium fume, exhale l'odeur d'acide chlorhydrique et, absorbant l'humidité, se résout bientôt en un liquide clair. Jeté dans l'eau, il s'y dissout rapidement avec bruit et chaleur, de manière que, si l'eau est en petite quantité, elle peut être portée à l'ébullition.

La dissolution ne peut fournir par évaporation et dessiccation le chlorure anhydre; car, pendant qu'on l'évapore, elle se décompose en alumine et acide chlorhydrique qui se dégage,



Toutefois, si on refroidit une solution concentrée, on obtient des cristaux de chlorure hydraté $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

⁽¹⁾ FRIEDEL et CRAFTS, *Comptes rendus*, **106**, p. 1764, 1888.

⁽²⁾ FRIEDEL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (6), **19**, p. 171, 1890.

Le potassium et le sodium en déplacent l'aluminium au rouge. Nous reviendrons très longuement sur cette réaction en exposant la préparation de l'aluminium.

Friedel et Crafts⁽¹⁾ ont fondé sur son emploi une méthode très féconde de synthèse des composés organiques. Le chlorure d'aluminium en agissant sur le chlorure d'amyle donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique et à la production d'hydrocarbures condensés. Cette action se reproduit d'une manière générale avec les chlorures organiques. Il semble que l'acide chlorhydrique qui se dégage soit formé aux dépens de deux molécules du chlorure dont l'une fournit le chlore et l'autre l'hydrogène et dont les deux résidus se soudent.

Partant de cette notion, Friedel et Crafts ont pensé qu'en mélangeant un hydrocarbure avec un chlorure organique en présence du chlorure d'aluminium ils réussiraient à obtenir une réaction ayant pour résultat de combiner le radical hydrocarboné du chlorure à l'hydrocarbure moins l'hydrogène. Cette conception s'est réalisée et l'application de cette méthode donne naissance à un grand nombre de composés.

Par exemple, le chlorure d'amyle et la benzine donnent l'amylbenzine,



Le chlorure de benzyle donne, avec la benzine, le diphenylméthane.



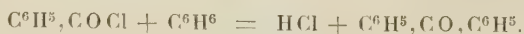
Le chloroforme donne avec la même benzine, le triphenylméthane.



et le tétrachlorure de carbone, le tétraphenylméthane.



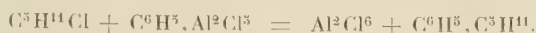
Les chlorures oxygénés, tels que les chlorures acides, agissent d'une façon tout à fait semblable et produisent des acétones. Ainsi, le chlorure de benzoïle et la benzine donnent de la benzophénone,



Friedel et Crafts ont essayé de donner une explication de cette

(1) FRIEDEL et CRAFTS, *Comptes rendus*, **84**, p. 1592 et 1450, 1877; **85**, p. 74, 1877.

réaction curieuse et féconde. Ils ont admis que le chlorure d'aluminium réagissait sur l'hydrocarbure, la benzine par exemple, en donnant lieu au dégagement d'une molécule d'acide chlorhydrique et à la formation d'une combinaison organo-métallique renfermant les résidus des deux molécules de benzine et de chlorure d'aluminium; soit C^6H^5, Al^2Cl^3 . C'est sur ce composé que réagirait à son tour le chlorure organique en régénérant le chlorure d'aluminium et en donnant l'hydrocarbure qui est le produit principal de la réaction.



La propriété la plus saillante du chlorure d'aluminium anhydre est sa tendance à s'unir avec d'autres composés pour fournir des combinaisons moléculaires. Nous en donnerons quelques exemples et traiterons à part les combinaisons du chlorure d'aluminium avec les chlorures métalliques et ses combinaisons avec l'ammoniaque.

Wohler⁽¹⁾ a montré que le chlorure d'aluminium absorbe l'hydrogène sulfuré à chaud; en sublimant le chlorure dans un courant d'hydrogène sulfuré, il a obtenu une combinaison cristalline dont il n'a d'ailleurs pas fait l'analyse. D'après Baud⁽²⁾, le produit obtenu par Wohler ne serait pas un composé défini, mais on obtiendrait les composés $Al^2Cl^6, 2H^2S$ et Al^2Cl^6, H^2S de la façon suivante :

On dirige de l'hydrogène sulfuré pur dans un tube refroidi à 70^0 et contenant du chlorure d'aluminium; il se liquéfie et dissout le chlorure. Si on laisse alors remonter lentement la température, l'excès de gaz liquéfié disparaît vers -45^0 et il reste une combinaison solide, de formule $Al^2Cl^6, 2H^2S$, qui se dissocie vers -40^0 en fournissant le composé Al^2Cl^6, H^2S , stable à la température ordinaire.

Comme l'a montré Andrianowsky en 1878⁽³⁾, le chlorure d'aluminium se combine également à froid à l'anhydride sulfureux, gazeux ou liquéfié. Baud a montré qu'il existe deux combinaisons, toutes deux solides $Al^2Cl^6, 2SO^2$ et Al^2Cl^6, SO^2 correspondant aux combinaisons sulphydrées. La première perd de l'anhydride sulfureux vers 80^0 en se transformant en la seconde qui distille à 200^0 .

Le chlorure d'aluminium se combine encore au chlorure de soufre

(1) WOHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **37**, p. 66, 1828.

(2) BAUD, *loc. cit.*

(3) ANDRIANOWSKY, *Bulletin Soc. Chimique*, (2), **31**, p. 496, 1879.

pour donner le composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{SCl}^4$ ⁽¹⁾; au chlorure de sélénium et au chlorure de tellure en formant les combinaisons $\text{Al}^2\text{Cl}^6, \text{SeCl}^4$ et $\text{Al}^2\text{Cl}^6, \text{TeCl}^4$; au chlorure de phosphore PCl^3 pour donner la combinaison solide et cristallisée $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{PCl}^3$ ⁽²⁾ et ⁽³⁾; à l'oxychlorure de phosphore en formant le corps cristallisé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{POCl}^3$ ⁽⁴⁾; enfin à l'hydrogène phosphoré à chaud en donnant le composé également cristallisé $5\text{Al}^2\text{Cl}^6, \text{PH}^3$ ⁽⁵⁾ et au bioxyde d'azote en donnant le composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, \text{AzO}$ ⁽⁶⁾.

Avec les chlorures alcalins, le chlorure d'aluminium donne des chlorosels $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{MCl}$ correspondant au spinelle $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{MgO}$, des spinelles chlorés, comme les nommait Sainte-Claire Deville, ainsi que d'autres chlorures doubles découverts plus tard.

Le chlorure double d'aluminium et de potassium et celui d'aluminium et de sodium ont été découverts par Degen⁽⁷⁾, qui les obtenait en mélangeant le chlorure d'aluminium et le chlorure alcalin et chauffant le mélange, ce qui produit la combinaison. Ces chlorures doubles sont assez stables; ils peuvent être chauffés jusqu'au rouge dans des vases fermés sans que le chlorure d'aluminium se dégage; ils peuvent être distillés sans décomposition dans un courant de chlore ou dans un courant d'hydrogène ou d'azote. Par contre, ils sont décomposés par l'eau. A l'évaporation, leur solution aqueuse fournit des cristaux de chlorure alcalin, tandis que le chlorure d'aluminium hydraté s'accumule dans l'eau mère.

CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM. $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{NaCl}$.

Le chlorure double d'aluminium et de sodium tire son importance de ce qu'il a été employé pour la fabrication de l'aluminium dans les procédés Deville et Deville-Castner (voir p. 99). Le chlorure de sodium se combinant, comme il a été dit, très facilement au chlorure d'aluminium au rouge, il suffira, comme l'a indiqué Deville, pour le préparer avantageusement, d'ajouter du sel marin à un mélange

(1) OTTO RUFF et PLATO, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, **34**, p. 1749, 1901.

(2) WEBER, *Ann. de Poggendorff*, **104**, p. 421, 1858.

(3) BAUDRIMONT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), **2**, p. 5, 1864.

(4) CASSELMAN, *Ann. de Liebig*, **98**, p. 220, 1856.

(5) ROSE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **54**, p. 28, 1852.

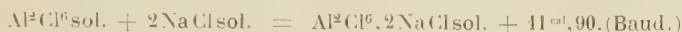
(6) THOMAS, *Bulletin Soc. Chimique*, (2), **31**, p. 496, 1879.

(7) DEGEN, *Ann. de Liebig*, **48**, p. 332, 1856.

d'alumine et de charbon que l'on soumettra à l'action du chlore au rouge. On pourra donc le préparer, dans les laboratoires, dans le même appareil qui sert à la préparation du chlorure d'aluminium, c'est-à-dire une cornue tubulée munie d'une cloche tubulée pour la condensation du produit,



D'après Roscoe, le chlorure double d'aluminium et de sodium ne fond pas à 200°, comme on l'admet généralement, mais à 125°.



CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM. $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 5\text{NaCl}$.

Pour obtenir ce corps, M. Baud fond le composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{NaCl}$ avec une molécule de chlorure de sodium dans un ballon de verre, à une température voisine de 500°.



CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM. $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 6\text{NaCl}$.

M. Baud (*loco citato*) a préparé ce corps en fondant dans un creuset de platine du chlorure de sodium et y projetant le chlorure $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{NaCl}$ en quantité exactement calculée pour obtenir le corps cherché. La fusion ayant été complète, il laisse refroidir dans l'air sec. Ce composé, que l'on pourrait appeler une cryolithe chlorée, semble, d'après sa chaleur de formation, être un composé défini,



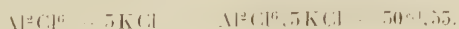
CHLORURES DOUBLES D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM

Ces composés étant identiques comme modes de préparation et comme propriétés avec les composés correspondants du sodium, nous ne ferons que les mentionner.

Le composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{KCl}$ a été découvert par Degen. D'après M. Baud, on a pour sa chaleur de formation :



Le composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 5\text{KCl}$ a été préparé par M. Baud,



Enfin, le composé $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 6\text{KCl}$ préparé par le même savant a pour chaleur de formation :



CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM. $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{AzH}^3\text{Cl}$.

Il se prépare comme le dérivé correspondant du sodium et en a les propriétés. Ainsi, il distille sans décomposition au rouge dans un courant d'hydrogène ou d'azoté (Baud).

CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET D'ARGENT. $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{AgCl}$.

Il a été obtenu par M. Baud, en fondant dans un matras scellé, vers 500° , des quantités convenables de chlorure d'argent qui fond à 260° et de chlorure d'aluminium. Il est décomposé par l'eau avec précipitation de chlorure d'argent.

Nous avons voulu donner une idée des chlorures doubles formés par la combinaison du chlorure d'aluminium avec les chlorures métalliques, mais nous fatiguerions vite le lecteur, si nous voulions être complet. Nous nous contenterons de rappeler que M. Baud a préparé les chlorures doubles : $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 1,5\text{CaCl}^2$; $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 1,5\text{SrCl}^2$; $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 1,5\text{BaCl}^2$; $\text{Al}^2\text{Cl}^6, \text{BaCl}^2$; $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 1,5\text{ZnCl}^2$.

CHLORURE D'ALUMINIUM HYDRATÉ, $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

Comme on l'a vu plus haut, le chlorure d'aluminium anhydre se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Bonsdorff⁽¹⁾, en maintenant cette solution dans l'air sec, a obtenu l'hydrate $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$ en beaux cristaux qui sont des prismes réguliers à six pans terminés par des rhomboèdres. Cet hydrate se dissout dans deux parties d'alcool et se décompose par la chaleur. Il est très déliquescent. Il correspond au chlorure ferrique $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$, au chlorure chromique $\text{Cr}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$ et au composé ammoniacal $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 12\text{AzH}^3$.

CHLORURE D'ALUMINIUM HYDRATÉ, $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 18\text{H}^2\text{O}$.

Cet hydrate a été découvert par Lubarsky⁽²⁾. Une solution de chlorure d'aluminium, préparée en faisant agir l'acide chlorhydrique sur

⁽¹⁾ BONSDORFF, *Ann. de Poggendorff*, 27, p. 279, 1835.

⁽²⁾ LUBARSKY, *Zeitsch. anorg. Chem.*, 8, p. 90, 1881.

l'hydrate d'aluminium, donne, par cristallisation à la température ordinaire, l'hydrate $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$; mais les eaux mères de ces premiers cristaux laissent déposer de $+20^\circ$ à -8° des cristaux de l'hydrate $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 18\text{H}^2\text{O}$.

Cet hydrate n'est pas stable au-dessus de 20° . Il correspond au dérivé ammoniacal $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 18\text{AzH}^3$.

Pratiquement, on obtient des dissolutions de chlorure d'aluminium employées dans les arts (épaillage des laines), en dissolvant l'alumine gélatineuse dans l'acide chlorhydrique.

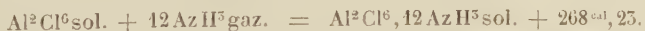
COMBINAISONS DE CHLORURE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIAC.

C'est bien à cette place, c'est-à-dire après les hydrates, que doivent être décrits ces composés. En effet, d'après une théorie récente et qui a été surtout établie par M. Franklin ⁽¹⁾, les combinaisons des chlorures, bromures et iodures métalliques avec l'ammoniaque sont tout à fait analogues aux combinaisons des mêmes chlorures, bromures et iodures avec l'eau. L'ammoniac joue dans ces composés le même rôle que l'eau de cristallisation et peut être nommé ammoniac de cristallisation.

Persoz ⁽²⁾, en 1850, admettait l'existence d'une combinaison de formule $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 6\text{AzH}^3$. Rose en 1852 ⁽³⁾ admettait en plus l'existence d'un composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{AzH}^3$. Stillmann et Yoder ⁽⁴⁾ ont préparé le composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{AzH}^3$.

M. Baud ⁽⁵⁾ a fait de ces combinaisons une étude d'ensemble qui ne laisse rien à désirer.

1^o $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{AzH}^3$. — Quand on fait passer pendant très longtemps du gaz ammoniac sur un poids donné de chlorure d'aluminium placé dans un petit ballon, on observe d'abord un fort échauffement et la liquéfaction de la masse. La réaction se ralentissant, la masse se refroidit, reprend l'état solide et continue à absorber le gaz ammoniac jusqu'à ce qu'elle ait pour composition $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{AzH}^3$. Le composé ainsi produit constitue une masse blanche ne perdant pas de gaz ammoniac à froid.



(1) FRANKLIN, *Journ. of the amer. Chem. Soc.*, **29**, 35, 1907.

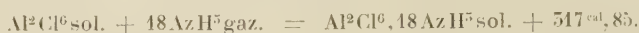
(2) PERSOZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **44**, p. 319.

(3) ROSE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **51**, p. 28, 832.

(4) STILLMANN et YODER, *Amer. Chemical Journal*, **17**, p. 748.

(5) BAUD, *loc. cit.*

2° Al^2Cl^6 , 18 Az H^3 . — Si l'on dirige sur le corps Al^2Cl^6 , 12 Az H^3 refroidi vers -50° un courant de gaz ammoniac et si, laissant légèrement remonter la température, on provoque le départ de l'excès d'ammoniac liquéfié, on obtient le composé Al^2Cl^6 , 18 Az H^3 ,



Ce corps se décompose dès la température où il se forme. M. Baud en a déterminé la tension de dissociation; elle devient égale à la pression atmosphérique à la température de $-14^\circ, 6$.

5° Al^2Cl^6 , 6 Az H^3 , etc. — D'après M. Baud, le composé Al^2Cl^6 , 12 Az H^3 porté à des températures croissantes perd de l'ammoniac et donne naissance à de nouvelles combinaisons qui semblent être des composés définis, si l'on en juge par la constance que conserve leur composition lorsqu'on maintient pendant longtemps la température à laquelle elles se forment.

Ainsi, chauffé au bain d'huile, il fournit le composé Al^2Cl^6 , 10 Az H^3 ; celui-ci chauffé au bain d'alliage un peu au-dessus de 275° donne Al^2Cl^6 , 6 Az H^3 . Enfin, Al^2Cl^6 , 6 Az H^3 , dans un courant d'hydrogène, perd encore de l'ammoniac; il reste, après l'action, un composé de formule Al^2Cl^6 , $2\frac{1}{3}$ Az H^3 ou $3\text{Al}^2\text{Cl}^6$, 7 Az H^3 qui fond vers 280° et distille vers 400° .

OXYCHLORURES D'ALUMINIUM.

Malgré les travaux de nombreux chimistes, les connaissances que l'on possède sur ce sujet ne sont nullement satisfaisantes.

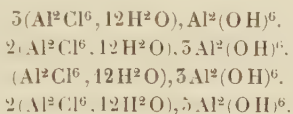
Oxychlorures anhydres. Al^2Cl^6 , $(\text{Al}^2\text{O}^3)^n$. — Hautefeuille et Perrey ⁽¹⁾ ont obtenu des oxychlorures par voie sèche. Ils chauffaient au-dessous du rouge un lingot d'aluminium dans un courant d'oxygène; puis, l'oxygène continuant à passer, ils faisaient arriver en même temps que lui des vapeurs de chlorure d'aluminium. Le lingot devenait incandescent et se délitait de la surface au centre en se transformant en feuillets d'oxychlorure. La composition du produit obtenu varie avec la température à laquelle il s'est formé; cependant, d'après Hautefeuille et Perrey, on peut admettre comme probable l'existence d'une série d'oxychlorures contenant pour une molécule de chlorure d'aluminium de 2 à 8 molécules d'alumine.

(1) HAUTEFEUILLE ET PERREY, *Comptes rendus*, 100, p. 1219, 1885.

Ces oxychlorures amorphes sont dédoublés par l'eau en chlorure d'aluminium et alumine; ils perdent la totalité de leur chlorure d'aluminium au rouge vif.

Oxychlorures hydratés $(\text{Al}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O})[\text{Al}^2(\text{OH})^6]^n$. — Graham⁽¹⁾ a montré qu'une solution de chlorure d'aluminium peut dissoudre abondamment l'alumine. Liechti et Suida⁽²⁾ ont affirmé l'existence d'un certain nombre d'oxychlorures hydratés; mais, comme ils ne les ont obtenus qu'en solution, leur travail est sans valeur. Tomasi⁽³⁾ a obtenu par action de l'aluminium sur le chlorure de cuivre hydraté le composé $\text{Al}^3\text{Cl}^6, \text{Al}^2(\text{OH})^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

M. Baud (*loco citato*) admet que les oxychlorures d'aluminium hydratés peuvent être considérés comme des combinaisons de l'hydrate $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$ avec l'hydrate d'alumine $\text{Al}^2(\text{OH})^6$. Il admet l'existence des oxychlorures suivants :



Mais il faut remarquer que l'existence de ces composés est basée sur des données thermochimiques plutôt que sur des caractères distinctifs inébranlables.

BROMURE D'ALUMINIUM ANHYDRE, Al^3Br^6 .

Théoriquement, on doit pouvoir préparer le bromure d'aluminium anhydre en suivant la méthode d'Oersted, c'est-à-dire en faisant passer de la vapeur de brome sur un mélange d'alumine et de charbon porté au rouge. Lœwig⁽⁴⁾ affirme en avoir préparé par cette méthode, mais, au lieu de recueillir le bromure formé à l'état anhydre, il en a démontré simplement la formation en reprenant la masse par l'eau, ce qui lui fournissait une solution de bromure d'aluminium.

Le bromure d'aluminium anhydre a été préparé par Rudolph Weber⁽⁵⁾ par combinaison directe du brome et de l'aluminium, combinaison qui se fait avec incandescence.

(1) GRAHAM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **65**, p. 175, 1862.

(2) LIECHTI et SUIDA, *J. Soc. Chim. Ind.*, (2), p. 559.

(3) TOMASI, *Bulletin Soc. Chimique*, (2), **37**, p. 443, 1882.

(4) LÖEWIG, *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse*. Heidelberg, 1829 p. 111.

(5) WEBER, *Ann. de Poggendorff*, **103**, p. 264, 1858.

Dans un tube de verre, de 7 à 8 pouces de longueur, fermé à un bout et coudé en son milieu, il verse de la poudre d'aluminium. Il enfonce le tube dans du sable sec, puis, à l'aide d'une pipette à orifice étroit, il ajoute lentement du brome en le faisant couler le long des parois. La combinaison se produit et le sable, agissant comme réfrigérant, assure la condensation du bromure formé. L'aluminium ayant été employé en léger excès, on scelle le tube et constitue ainsi une sorte de tube de Faraday. On chauffe la branche qui contient l'aluminium, le produit distille et se condense dans l'autre branche; on le fait repasser dans la branche contenant l'aluminium et le redistille jusqu'à ce qu'il ne soit plus coloré par le brome libre.

Sainte-Claire Deville et Troost⁽¹⁾ ont préparé un peu plus tard du bromure d'aluminium pour la détermination de la densité de vapeur. Ils employaient la même méthode et purifiaient le bromure en faisant passer ses vapeurs sur de l'aluminium porté au rouge.

Le procédé de préparation indiqué par Gustavson⁽²⁾ semble demander moins d'habileté de la part de l'opérateur et être moins dangereux. Il produit un courant continu de vapeur de brome en laissant couler goutte à goutte du brome dans un ballon chauffé à 100°-120° dans un bain de paraffine. Il dirige ensuite cette vapeur sur de l'aluminium en feuilles placé dans un tube à combustion de 40 à 50 centimètres de long et de 15 millimètres de large, légèrement incliné de façon que le bromure formé s'écoule dans une cornue qui est placée à sa suite. Enfin, il redistille le bromure d'aluminium dans cette cornue en rejetant les premières portions colorées par du brome.

Propriétés. — Le bromure d'aluminium anhydre est incolore et cristallisé. La forme cristalline n'a pas été déterminée. Il est plus déliquescent encore que le chlorure. Il fond à 95°, mais il est susceptible d'une surfusion prolongée bien au-dessous de cette température, à laquelle la masse revient lorsque la solidification s'opère. Sa densité à l'état solide est 2,54, d'après une détermination faite dans l'huile de naphle par Deville et Troost.

Son point d'ébullition est 260°.

Sa densité de vapeur déterminée par les mêmes savants dans la vapeur de soufre (440°) est de 18,62 et correspond à la formule Al^3Br^6 .

⁽¹⁾ DEVILLE et TROOST, *Ann. de Chim. et de Phys.*, **38**, p. 279, 1860.

⁽²⁾ GUSTAVSON, *Chemische Centralblatt*, **1**, p. 814, 1901.

Sa chaleur de formation est $152^{\text{cal}},6$.

Le bromure d'aluminium se dissout dans l'eau avec une forte élévation de température; il est soluble dans le sulfure de carbone. Il possède des propriétés très voisines de celles du chlorure d'aluminium et la même tendance à former des combinaisons moléculaires avec les bromures métalliques, avec l'ammoniaque et beaucoup d'autres corps. Toutefois, ces combinaisons ont été moins étudiées.

Ainsi, Weber a observé, qu'il absorbe le gaz ammoniac en se boursoufflant et se transformant en une poudre blanche et qu'il se combine à l'hydrogène sulfuré à chaud, mais il n'a pas analysé ces combinaisons.

Helle et Urich⁽¹⁾ ont décrit une combinaison de formule $\text{Al}^2\text{Br}^6, \text{Br}^8, 2\text{CS}^2$ et Plotnikow⁽²⁾ une autre formule $\text{Al}^2\text{Br}^6, \text{Br}^4, \text{CS}^2$, qui seraient des combinaisons de sulfure de carbone et de perbromure d'aluminium.

BROMURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM, $\text{Al}^2\text{Br}^6, 2\text{KBr}$.

Ce composé se prépare en fondant dans un tube scellé du bromure de potassium avec un léger excès de bromure d'aluminium et éliminant ensuite par une plus forte élévation de température l'excès de bromure d'aluminium.

Il est analogue par ses propriétés au chlorure double correspondant.

BROMURE D'ALUMINIUM HYDRATÉ, $\text{Al}^2\text{Br}^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

Ce bromure hydraté semble avoir été préparé pour la première fois par Berthémot⁽³⁾, qui, en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide bromhydrique, obtenait une solution aqueuse de bromure cristallisant en aiguilles courtes, très déliquescentes. Berthémot n'a pas analysé le corps obtenu.

Weber (*loc. cit.*), en dissolvant le bromure anhydre dans l'eau et évaporant à froid la solution, a également obtenu des cristaux en aiguilles qui, essorés par expression et séchés dans le vide, répondaient à la formule $\text{Al}^2\text{Br}^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

(1) HELLE et URICH, *Berichte der deutsch. Chem. Gesell.*, **15**, p. 275, 1882.

(2) PLOTNIKOW, *Journ. Soc. Ch. Russe*, **33**, p. 429, 1901.

(3) BERTHEMOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **44**, p. 394, 1850.

Pauffilloff⁽¹⁾, en refroidissant l'eau mère de l'hydrate $\text{Al}^2\text{Br}^6, 12\text{H}^2\text{O}$, aurait obtenu l'hydrate $\text{Al}^2\text{Br}^6, 15\text{H}^2\text{O}$, résultat qui demanderait à être confirmé, à cause de l'analogie du bromure avec le chlorure d'aluminium, qui donne un hydrate à 18 molécules d'eau dont l'existence est certaine.

IODURE D'ALUMINIUM ANHYDRE. Al^2I^6 .

D'après Weber⁽²⁾, la formation de l'iodure d'aluminium par action de l'iode sur un mélange d'alumine et de charbon est impossible. Pour préparer ce corps, il a recours à l'action directe de l'iode sur l'aluminium métallique. Dans un tube de verre de 7 décimètres de long, fermé à un bout, il fait passer une partie de limaille d'aluminium, puis au-dessus 10 à 11 parties d'iode. La réaction est presque nulle à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe avec précaution, la combinaison se produit avec développement de chaleur et de lumière. L'aluminium métallique ayant été employé en léger excès, on chauffe de nouveau très légèrement, ce qui élimine l'iode libre. L'iodure d'aluminium reste sous forme d'une masse cristalline d'un blanc sale.

Pour le purifier, Weber courbe le tube à la lampe et il chauffe l'iodure qui, après avoir fondu, entre en ébullition et se sublime sous forme de feuillets d'un blanc éclatant dans les parties froides.

Sainte-Claire Deville et Troost⁽³⁾ l'ont préparé par la même méthode pour en déterminer la densité de vapeur.

L'iodure d'aluminium peut également être préparé en laissant en contact pendant deux jours un mélange en proportions convenables d'aluminium pulvérisé et d'iode avec 3 parties de sulfure de carbone, le mélange étant maintenu au froid. Après quelques jours, il ne reste qu'à chasser le sulfure de carbone; toutefois, l'iodure obtenu ainsi est toujours chargé d'iode libre (Gustavson)⁽⁴⁾.

Propriétés. — L'iodure d'aluminium anhydre est une matière solide, incolore et fusible à 125° . Il est cristallisable par fusion. Sa densité à l'état solide est 2,63. Il bout à 360° . A quelques degrés au-dessus de cette température, la vapeur d'iodure d'aluminium mélangée

(1) PAUFFILLOFF, *J. Soc. Ch. Russe*, **27**, p. 77, 1895.

(2) WEBER, *Ann. de Poggendorff*, **404**, p. 465, 1857.

(3) DEVILLE et TROOST, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), **58**, p. 257, 1860.

(4) GUSTAVSON, *Ann. de Liebig*, **172**, p. 173, 1874.

d'air détone à l'approche d'un corps enflammé, en sorte qu'il pourrait survenir des accidents si on ne prenait la précaution de le distiller dans un gaz inerte.

Sa densité de vapeur a été déterminée par Deville et Troost dans la vapeur de soufre et trouvée par eux de 27, alors que la densité calculée correspondant à la formule Al^2I^6 est 28,3.

L'iodure d'aluminium est soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur, dans l'alcool absolu et dans le sulfure de carbone. Chauffé à l'air, il se décompose en donnant de l'iode libre.

Il semble différer très notablement par ses propriétés chimiques du chlorure et du bromure. Ainsi, il ne se combine ni à l'ammoniaque ni à l'hydrogène sulfuré.

On connaît un iodure hydraté de formule $\text{Al}^2\text{I}^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

IODURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM. $\text{Al}^2\text{I}^6, 2\text{KI}$.

Weber⁽¹⁾, qui l'a découvert, le prépare par fusion, en proportions convenables, de l'iodure d'aluminium et de l'iodure de potassium. L'iodure de potassium étant placé dans l'une des branches d'un tube en V semblable à un tube de Faraday et l'iodure d'aluminium, avec un peu d'aluminium destiné à retenir l'iode libre, étant dans l'autre branche, on fait passer par distillation l'iodure d'aluminium sur l'iodure de potassium. On effectue la combinaison des deux corps à l'aide de la chaleur et finalement on élimine l'excès d'iodure d'aluminium en chauffant plus fortement.

C'est une masse cristalline facilement fusible, peu volatile, ne se décomposant pas par la chaleur et se dissolvant sans résidu dans l'eau, avec fort échauffement.

(1) WEBER, *Ann. de Poggendorff*, **401**, p. 465, 1857.

CHAPITRE II

Combinaisons avec les métalloïdes de la 2^e famille.

OXYDE D'ALUMINIUM ANHYDRE, Al^2O^3 .

Si Pionchon⁽¹⁾ a obtenu dans la combustion de l'aluminium au chalumeau oxydrique un oxyde amorphe, d'ailleurs mélangé d'aluminium libre, ne répondant pas à la formule Al^2O^3 , et si Kohn-Abrest⁽²⁾ entrevoit la formation possible d'un sous-oxyde d'aluminium dans certaines oxydations, leur opinion ne suffit nullement à modifier celle de tous les chimistes qui admettent qu'il n'existe qu'une combinaison d'oxygène et d'aluminium, l'alumine Al^2O^3 .

Alumine amorphe. — On prépare l'alumine anhydre amorphe en calcinant à haute température l'alun ammoniacal ou sulfate double d'aluminium et d'ammonium $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4, \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 24\text{H}^2\text{O}$. L'alun ammoniacal, calciné dans un creuset si on opère dans un laboratoire, ou sur la sole d'un four à réverbère si l'on opère industriellement, perd d'abord son eau de cristallisation en se boursoufflant, puis du sulfate d'ammoniaque et de l'anhydride sulfurique : il reste finalement de l'alumine.

Cette méthode, qui était très employée industriellement autrefois, est généralement remplacée aujourd'hui par la calcination de l'alumine hydratée que l'on obtient facilement pure par le procédé Baeyer qui sera exposé plus loin. L'alumine anhydre a une très grande importance depuis qu'on l'emploie en grande quantité pour la préparation de l'aluminium par voie électrolytique.

⁽¹⁾ PIONCHON, *Comptes rendus*, **417**, p. 528, 1893.

⁽²⁾ KOHN-ABREST, *Bulletin Soc. Chimique*, **31**, p. 252, 1904.

Alumine pure. — M. Baubigny⁽¹⁾ a indiqué d'une façon précise les précautions à prendre pour obtenir de l'alumine pure.

De l'alun ammoniacal déjà assez pur est soumis à des cristallisations successives jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler le fer dans les eaux mères. Les cristaux recueillis sont desséchés, calcinés légèrement d'abord, puis à la température de fusion de l'or pendant plusieurs heures pour assurer la décomposition du sulfate d'alumine. L'alumine obtenue est lessivée à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante pour enlever les petites quantités de sulfate alcalin (soude ou potasse) que renferme toujours l'alun ammoniacal; finalement, on procède à une dernière calcination qui détruit les matières organiques introduites pendant le lavage.

Phénomènes t'ermiques. — Pendant la calcination de l'alumine amorphe sèche, il se produit des phénomènes du même ordre que ceux qu'on observe quand on chauffe des sesquioxides de fer ou de chrome; ils ont été étudiés par M. Le Chatelier. Pendant la calcination, il se fait une polymérisation accompagnée d'un dégagement de chaleur et l'oxyde, après avoir été porté à haute température, a changé de propriétés chimiques et en particulier ne possède plus la même aptitude à se dissoudre dans les acides. Ainsi, lorsque le sesquioxyde de fer précipité, déshydraté à la température la plus basse possible, est soumis graduellement à l'action de la chaleur, il devient tout à coup incandescent; dès lors, sa densité s'est accrue et en même temps il est devenu plus dur, d'un rouge plus vif, insoluble dans l'acide nitrique concentré et plus difficilement soluble qu'auparavant dans les autres acides.

Un phénomène semblable se produit quand on chauffe l'alumine. M. Le Chatelier⁽²⁾, appliquant la même méthode que pour l'étude des argiles, a montré que la température de transformation était située pour l'alumine à 850°. Il a montré de plus que cette transformation ne se produisait qu'avec l'alumine provenant de combinaisons où elle joue le rôle de base, c'est-à-dire obtenue par la calcination modérée de l'azotate ou la précipitation d'un sel d'aluminium par l'ammoniaque. On n'obtient aucune transformation avec de l'alumine sortant de combinaisons où elle jouait le rôle d'acide, c'est-à-dire obtenue en décomposant par l'eau ou les sels ammoniacaux les aluminates alcalins.

(1) BAUBIGNY, *Comptes rendus*, **17**, p. 1367, 1885.

(2) LE CHATELIER, *Bulletin Soc. Chimique*. (3), **47**, p. 305, 1887.

Alumine cristallisée. — L'alumine cristallisée existe dans la Nature et constitue les pierres les plus précieuses. Elle porte le nom générique de corindon, le nom de rubis lorsqu'elle est colorée en rouge. La reproduction artificielle du corindon et du rubis est un problème qui a passionné les grands chimistes du XIX^e siècle. Ces recherches offrent le plus grand intérêt, non seulement parce qu'elles permettent de se représenter les procédés employés par la Nature pour produire ces cristaux qui étonnent par leur perfection et leur transparence, mais aussi parce qu'elles ont donné lieu à des méthodes générales de cristallisation très curieuses.

Nous croyons utile de nous arrêter sur ces méthodes, d'autant plus que la reproduction du rubis est devenue industrielle. En dehors de l'ordre chronologique, on peut y distinguer des méthodes par voie humide et des méthodes par voie sèche dans lesquelles sont utilisés l'évaporation des solutions, comme dans la méthode d'Ebelen; le pouvoir minéralisateur du fluor, comme dans les méthodes de Sainte-Claire Deville et Caron et de Frémy; la cristallisation par simple fusion, comme dans celles de Gaudin et Verneuil.

De Sénarmont⁽¹⁾ en 1851 opérait par voie humide. Il a établi que si l'on chauffe fortement la dissolution chlorhydrique d'un oxyde de formule R^2O^3 ou RO^2 , l'acide, même en excès, devient libre dans la solution et l'oxyde se dépose. Il fit donc cristalliser l'alumine en chauffant à une température voisine de 550°, dans un tube scellé très résistant, une solution étendue de chlorhydrate d'alumine. Après l'expérience, il trouva du corindon sous forme d'une poudre cristalline rayant l'émeraude et tout entière composée de petits rhomboèdres.

Parmi les méthodes par voie sèche, la plus remarquable est sans contredit celle d'Ebelen. « Nous connaissons, dit Ebelen⁽²⁾, des corps qui sont volatils à de très hautes températures et qui cependant, à un degré de chaleur un peu moindre, sont des dissolvants énergiques pour la plupart des oxydes métalliques infusibles à ces températures. L'acide borique, le borax, l'acide phosphorique, certains phosphates alcalins sont dans ce cas. Il était naturel de penser qu'en abandonnant à une haute température une dissolution

⁽¹⁾ DE SÉNARMONT, *Comptes rendus*, 32, p. 762, 1851.

⁽²⁾ EBELMEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 32, p. 54, 1851.

de certains oxydes dans un de ces corps vitreux, on parviendrait à obtenir des combinaisons cristallisées. »

Ebelmen fit ses premières expériences sur les fours à porcelaine de la manufacture de Sèvres. La température n'y étant pas longtemps maintenue au rouge blanc, il se servit plus tard d'un four appartenant à M. Baplerosse, servant à la cuisson de boutons céramiques et dans lequel la température était maintenue au rouge blanc d'une façon continue.

Dans les premières expériences d'Ebelmen, l'alumine était mélangée de 5 à 4 parties de borax, puis le mélange était placé sur une feuille de platine disposée sur le four à porcelaine. L'alumine était d'abord dissoute par le borax, puis, ce dissolvant s'évaporait en totalité et abandonnait deux ordres de cristaux : les uns étaient du corindon en rhomboèdres basés, colorés en rouge si l'on avait mis du chrome dans le mélange, les autres étant de l'alumine boratée cristallisée en longues aiguilles bleuâtres.

Dans une seconde série d'expériences, Ebelmen ajoutait au mélange d'alumine et de borax une quantité de silice égale aux deux cinquièmes du poids de l'alumine. A la température du four à porcelaine, le borax acquérant une certaine fixité, grâce à la présence de la silice, ne se volatilisait pas entièrement et l'alumine cristallisait au milieu de la masse sans être accompagnée d'alumine boratée. Les cristaux étaient isolés par une digestion dans l'acide chlorhydrique suivie d'un traitement par la potasse, qui dissout la silice gélatineuse formée, et d'un traitement à l'acide fluorhydrique. Les cristaux ainsi obtenus avaient la forme d'une double pyramide à six faces, profondément tronquée sur les deux sommets, forme propre à l'oligiste des volcans et au corindon naturel. L'angle de la face latérale sur la base était de $122^{\circ}.26'$, tandis que le même angle dans le corindon naturel est de $122^{\circ}.35'$.

La méthode qu'employait *Debray* ⁽¹⁾ est également basée sur la volatilité du dissolvant : il chauffait à haute température du phosphate d'alumine avec trois ou quatre fois son poids de sulfate de potassium ou de sodium ; il se forme de l'alumine et du phosphate de sodium qui, après avoir agi comme dissolvant de l'alumine, se volatilise lentement en la laissant cristallisée.

Les quatre procédés suivants utilisent l'action minéralisatrice de

(1) DEBRAY, *Comptes rendus*, 52, p. 986, 1861.

l'acide fluorhydrique ou des vapeurs de chlorures et de fluorures métalliques.

Daubrée ⁽¹⁾ fait passer des vapeurs de chlorure d'aluminium sur de la chaux portée au rouge. Il se produit du chlorure de calcium et de l'alumine en cristaux, qui se rapportent aux deux formes du corindon : le prisme basé et la double pyramide très aiguë.

Hautefeuille ⁽²⁾ dispose dans un tube de platine une nacelle garnie d'alumine calcinée et quand le tube est très fortement chauffé, y dirige un courant d'azote chargé de vapeurs d'acide fluorhydrique par passage dans un vase de platine garni d'acide fluorhydrique du commerce légèrement chauffé. Après refroidissement, on trouve des cristaux de corindon tapissant les parois depuis la nacelle jusqu'à la sortie du fourneau, puis, plus loin, des cristaux de fluorure d'aluminium, circonstance qui permet d'admettre que l'acide fluorhydrique réagissant à haute température sur l'alumine a donné de l'eau et du fluorure d'aluminium à l'état de vapeur, qui tous deux entraînés par le courant d'azote n'ont pas tardé à réagir d'une façon inverse en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'alumine cristallisée.

La méthode générale indiquée par *Sainte-Claire Deville et Caron* ⁽³⁾ pour la reproduction des minéraux cristallisés est extrêmement remarquable. Ils placent un fluorure métallique au fond d'un grand creuset dans lequel ils disposent un plus petit creuset contenant de l'acide borique anhydre ; l'ensemble étant recouvert d'un couvercle, ils chauffent à une température très élevée. Les fluorures aussi bien que l'acide borique émettent à cette température des vapeurs qui réagissent l'une sur l'autre, en donnant naissance à du fluorure de bore volatil et à un oxyde cristallisé,



Deville et Caron chauffent donc du fluorure d'aluminium dans un creuset de charbon contenant un creuset plus petit, rempli d'acide borique ; ils obtiennent ainsi, déposé sur toutes les parties de l'appareil, du corindon, soit en grandes lames atteignant un centimètre de côté, soit en rhomboèdres basés.

En ajoutant au fluorure d'aluminium une petite quantité de fluo-

⁽¹⁾ DAUBRÉE, *Comptes rendus*, 39, p. 135, 1854.

⁽²⁾ HAUTEFEUILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), 4, p. 129, 1865.

⁽³⁾ DEVILLE et CARON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), 5, p. 104, 1865; *Comptes rendus*, 66, p. 764, 1858.

rure de chrome et opérant dans un creuset brasqué avec de l'alumine, ils obtiennent des cristaux de rubis. Enfin, lorsqu'ils emploient moins de fluorure de chrome, ils obtiennent des cristaux de saphir colorés en bleu et fréquemment des cristaux de rubis et de saphir juxtaposés dans une même préparation. Ils admettent donc que la coloration de ces deux pierres précieuses est due au chrome.

Les expériences que fit plus tard *Frémy* ont attiré davantage l'attention du public, parce qu'elles furent faites sur une plus grande échelle et produisirent des rubis qui purent être taillés et utilisés en horlogerie.

Frémy et Feil ⁽¹⁾ ont employé deux méthodes. Dans la première, ils formaient un aluminat fusible et le chauffaient au rouge vif avec une substance siliceuse ; l'alumine se trouvait lentement dégagée par la silice de sa combinaison saline et cristallisait.

Pour cela, ils plaçaient dans un creuset de terre réfractaire, c'est-à-dire dans une matière siliceuse, un mélange à poids égaux d'alumine et de minium et portaient au rouge vif un temps suffisant. Après le refroidissement, ils trouvaient dans le creuset deux couches, l'une vitreuse formée principalement de silicate de plomb, l'autre cristalline, présentant des géodes remplies d'alumine cristallisée. Si les matières contenaient de petites quantités de bichromate de potasse, les cristaux d'alumine étaient colorés en rouge et constitués par du rubis. D'ailleurs, ces cristaux étaient toujours souillés de silicate de plomb dont on se débarrassait, soit par l'action de l'oxyde de plomb fondu, soit par l'acide fluorhydrique ou la potasse en fusion.

L'opération portait sur 20 à 30 kilogrammes de mélange et fournissait plusieurs kilogrammes de rubis.

Dans une seconde méthode, Frémy, en collaboration avec Verneuil ⁽²⁾, chauffe à une température très élevée et pendant longtemps un mélange à poids égaux d'alumine et de fluorure de baryum additionné de 2 à 3 centièmes de bichromate de potasse. Si la calcination a été pratiquée dans un creuset fermé par un autre creuset renversé, on trouve deux sortes de cristaux : les uns, qui semblent s'être volatilisés, sont de longs prismes incolores d'un silicate double d'aluminium et de baryum, les autres sont des cristaux de rubis remarquables par la régularité de leurs formes et leur belle couleur.

⁽¹⁾ FRÉMY et FEIL, *Comptes rendus*, **85**, p. 1029, 1877.

⁽²⁾ FRÉMY et VERNEUIL, *Comptes rendus*, **104**, p. 757, 1887 ; *Comptes rendus*, **106**, p. 565, 1888. — DESCLOIZEAUX, *Comptes rendus*, **106**, p. 566, 1888.

Frémy et Verneuil ont expliqué cette formation en admettant que, à haute température, le fluorure de baryum et l'alumine réagissent l'un sur l'autre en produisant du fluorure d'aluminium et de la baryte. Le fluorure d'aluminium une fois produit agit de deux façons différentes. D'une part, il est décomposé par la vapeur d'eau contenue dans les gaz du foyer, ce qui produit du corindon et de l'acide fluorhydrique ; d'autre part, en agissant sur la silice du creuset, il donne naissance à du silicate d'alumine qui, s'unissant à la baryte, produit les beaux cristaux de silicate double d'aluminium et de baryum. La formation de ce silicate est d'ailleurs accessoire et les deux savants ont montré qu'en opérant dans des vases de platine on obtenait aussi bien du corindon.

Ils ont montré que le fluorure de baryum pouvait être remplacé par du fluorure de calcium ou par de la cryolite et que ces fluorures agissent encore lorsqu'ils sont séparés de l'alumine par une plaque de platine percée de trous, ce qui établit que la cristallisation de l'alumine est due à des composés fluorés volatils.

Il ne nous reste plus, pour terminer cette longue énumération, qu'à parler d'un procédé fort original qui permet de reproduire des rubis volumineux, utilisables en joaillerie. Je veux parler du procédé par fusion de *M. Verneuil*.

Gaudin ⁽¹⁾ est le premier qui, en 1837, ait reproduit le rubis. Il opérait soit en fondant de l'alumine au chalumeau oxyhydrique, soit en chauffant avec la même source de chaleur, dans un creuset en noir de fumée, de l'alun ammoniacal ou de l'alun potassique additionnés de 4 à 5 millièmes de chromate de potasse. Il obtenait des cristaux assez gros, quoique peu nets, mais manquant toujours de limpidité. Il résulte de son étude que l'alumine est fusible au chalumeau oxyhydrique et qu'en se solidifiant elle prend très facilement l'état cristallin.

Comme il résulte d'une étude faite par Friedel ⁽²⁾, le problème poursuivi par Gaudin, c'est-à-dire la reproduction du rubis par fusion, semble avoir été résolu par un inconnu qui, vers 1880, a versé dans le commerce des rubis taillés ayant presque tous les caractères du rubis naturel et qui étaient connus des commerçants sous le nom de rubis de Genève.

⁽¹⁾ GAUDIN, *Comptes rendus*, 4, p. 999, 1837; *Comptes rendus*, 44, p. 716, 1857; *Comptes rendus*, 49, p. 1343, 1859.

⁽²⁾ FRIEDEL, *Agenda du chimiste*, 1887, p. 431.

Leur densité était de 3,99, c'est-à-dire sensiblement théorique ; ils ne contenaient que de l'alumine et du chrome ; comme les rubis naturels, sous l'influence de la chaleur, ils se décoloraient, puis devenaient verts et reprenaient leur couleur primitive par refroidissement : ils donnaient la croix noire entre deux nicols croisés. Taillés en lames minces et examinés au microscope, ils se montraient parsemés de bulles généralement pyriformes orientées suivant une même direction. C'était le seul caractère qui les différenciât du rubis naturel ; il prouve qu'ils ont été obtenus par fusion.

M. Verneuil ⁽¹⁾ a trouvé le procédé de préparation de ces rubis par fusion.

L'alumine fondue a une tendance extrême à devenir opaque au moment de sa solidification ; après la solidification, elle tend à se craqueler en tous sens. M. Verneuil a montré que, pour obtenir par fusion au chalumeau du corindon transparent, il fallait :

1^o Opérer la fusion en utilisant toujours la partie de la flamme la plus riche en hydrogène et en carbone, afin d'éviter le bouillonnement et d'obtenir un affinage complet ;

2^o Produire l'accroissement de la masse par couches superposées de bas en haut, pour réaliser l'affinage sur une série de couches minces et une solidification graduelle qui permet au rubis de devenir transparent ;

5^o Obtenir la fusion dans des conditions telles que le contact du produit fondu avec le support soit limité à une surface extrêmement petite, afin de réduire au minimum le nombre des cassures.

Pour réaliser ces conditions, M. Verneuil prépare d'abord une alumine chargée d'oxyde de chrome en précipitant par l'ammoniaque un mélange en proportions convenables d'alun d'ammoniaque et d'alun de chrome, lavant, séchant et calcinant. Cette alumine est ensuite pulvérisée. Il chauffe dans la flamme d'un chalumeau tout spécial, dont on trouve dans son mémoire la description et la figure, une petite baguette d'alumine, et dirige constamment sur son extrémité de la poudre d'alumine entraînée par l'oxygène du chalumeau. Il se forme sur l'extrémité de la baguette d'alumine un globe de rubis qui s'accroît par la superposition de couches successives.

Ces rubis ont la transparence, la dureté et la couleur des rubis naturels. Chose curieuse, ils sont entièrement cristallisés et les parti-

(1) VERNEUIL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (8), 3, p. 20, 1904.

cules cristallines sont orientées dans le même sens, de telle façon qu'ils se comportent, au point de vue des propriétés optiques, comme s'ils étaient formés d'un cristal unique. Ils ne se distinguent donc des rubis naturels que par la forme des bulles signalée par Friedel.

Ils sont employés en joaillerie, et, depuis la publication de ce mémoire, il a été préparé plus de cinq millions de carats de rubis par la méthode de M. Verneuil.

Coloration de l'alumine cristallisée. Dans ces dernières années, des faits nouveaux ont été apportés à la question de la coloration des minéraux en général et du corindon en particulier.

Les premiers résultent d'un beau travail de M. Berthelot ⁽¹⁾, continué par M. Daniel Berthelot ⁽²⁾.

Certains minéraux doivent leur coloration à des matières organiques; de ce nombre sont le quartz enfumé, la fluorine verte, l'émeraude verte, qui, quand on les chauffe dans un tube, se décolorent en perdant une quantité appréciable de matières organiques à odeur de pétrole et ne peuvent ensuite être ramenés à leur couleur primitive. Les minéraux de couleur améthyste, en particulier le quartz améthyste, doivent leur coloration à la présence du manganèse qu'on y décèle facilement à l'analyse. Ces minéraux se décolorent quand on les chauffe à 500° et ce fait est attribuable à une perte d'oxygène qui fait passer le manganèse à l'état de protoxyde. Les minéraux ainsi décolorés ne se recolorent pas spontanément, mais reprennent leur couleur primitive en fixant de l'oxygène, lorsqu'on les soumet pendant quelques mois aux radiations émises par un sel de radium. M. Berthelot a conclu de cette expérience que la coloration des minéraux était due à l'influence de matériaux radifères contenus dans les profondeurs de la terre.

Les seconds consistent en expériences fort curieuses de M. Bordas ⁽³⁾ qui a montré qu'on peut faire varier la couleur du corindon coloré et le faire passer du rouge initial au violet, puis au bleu, au vert et enfin au jaune en soumettant la pierre précieuse à l'action d'un bromure de radium d'une radioactivité de 1 800 000. Pour avoir des résultats très rapides, on met la pierre précieuse, immobilisée dans un fragment de liège, en contact direct avec le tube à bromure

⁽¹⁾ MARC. BERTHELOT, *Comptes rendus*, **143**, p. 477, 1906.

⁽²⁾ DANIEL BERTHELOT, *Comptes rendus*, **145**, p. 818, 1907.

⁽³⁾ BORDAS, *Comptes rendus*, **145**, p. 710, 800 et 874, 1907.

de radium et on change plusieurs fois ce tube de place, pour répartir uniformément la coloration.

Le phénomène n'est pas dû à une oxydation, car il se produit à -200° dans l'azote liquéfié. Il serait dû aux rayons γ du radium et il peut également être provoqué par les rayons Roëntgen. De cette expérience, M. Bordas a conclu que les colorations rouge, violette, bleue, verte ou jaune du corindon étaient toutes dues à un seul et même oxyde minéral, ce qui n'est d'ailleurs pas en complet désaccord avec les expériences de synthèse que nous avons citées, puisque Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu, dans une même gangue contenant du chrome, du corindon rouge et du corindon bleu côte à côte.

Dans ces derniers mois, M. Paris ⁽¹⁾ a annoncé avoir obtenu de l'alumine amorphe colorée en bleu par l'oxyde de cobalt.

Si l'alumine fondue dissout très facilement l'oxyde de chrome en le colorant en rouge, elle n'agit pas de la même façon vis-à-vis de l'oxyde de cobalt qu'elle ne dissout pas et qui reste à la surface, en sorte que la coloration est impossible. M. Paris a remarqué que si l'on emploie de l'alumine impure, contenant par exemple quelques centièmes de chaux, cette alumine dissout facilement l'oxyde de cobalt, demeure amorphe pendant le refroidissement et se trouve colorée en bleu comme le saphir.

M. Verneuil ⁽²⁾ a critiqué cette expérience. Il montre que si l'alumine dissout l'oxyde de cobalt, c'est parce que l'impureté forme, avec l'alumine, du spinelle qui dissout l'oxyde de cobalt en le colorant en bleu. Mais, il n'admet pas que l'expérience de M. Paris soit une reproduction du saphir oriental, attendu que le saphir naturel est cristallisé et non amorphe et que, d'après les résultats d'analyse, il ne contient jamais de cobalt.

Propriétés de l'alumine anhydre. — L'alumine cristallisée ou corindon a pour forme primitive un rhomboèdre de $86^{\circ},4'$. Les formes que l'on rencontre le plus fréquemment sont le prisme hexagonal basé $d'a^1$ et des isocéloèdres aigus. Sa densité varie de 3.93 à 4.08. Elle est prise comme second terme dans l'échelle de dureté de Mohs.

Elle est infusible aux températures obtenues au moyen des combustibles ordinaires. Elle est fusible au chalumeau à hydrogène et

(1) PARIS, *Comptes rendus*, **147**, p. 953, 1908.

(2) VERNEUIL, *Comptes rendus*, **147**, p. 1059, 1908.

oxygène; elle fond et même se volatilise au four électrique; on l'obtient fondue dans l'application du procédé Goldschmidt. A l'état de fusion elle constitue un liquide très fluide, non visqueux et non étirable en fils comme la silice. L'alumine fondue peut être électrolysée et décomposée en aluminium et oxygène par un courant à haute tension, comme on l'observe dans le procédé Hérault.

Elle est insoluble dans l'eau, mais elle absorbe facilement la vapeur d'eau et la retient avec énergie. Elle est difficilement soluble dans les acides; elle se dissout pourtant à 100° dans les acides azotique, oxalique et acétique et principalement dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Elle est facilement attaquée par la potasse et la soude en fusion, qui la changent en aluminat alcalin soluble.

Au contact du fluor, elle devient incandescente et donne du fluorure d'aluminium et de l'oxygène (Moissan). Elle n'est pas attaquée par le chlore, qui ne produit du chlorure d'aluminium que s'il agit sur un mélange d'alumine et de charbon porté au rouge, et cela grâce à la chaleur de formation de l'oxyde de carbone. Le brome agit comme le chlore; l'iode est sans action, même sur le mélange d'alumine et de charbon.

Ni l'hydrogène ni l'oxyde de carbone ne la réduisent.

On a longtemps enseigné que le carbone seul ne réduisait pas l'alumine. En effet, il est sans action sur elle au rouge et en général aux températures obtenues avec les combustibles; mais il faut admettre qu'il la réduit lorsqu'elle est fondue et portée à la température de l'arc électrique, en produisant de l'aluminium, car on produit ainsi l'aluminium dans le procédé Cowles. Il la réduit aussi lorsqu'elle est transformée en vapeur dans le four électrique, comme l'a montré Moissan.

OXYDE D'ALUMINIUM HYDRATÉ

Nos connaissances sur la préparation et la purification de l'alumine hydratée, d'un usage si courant dans l'industrie, sont très avancées; moins nettes sont les notions que nous possédons sur les hydrates définis de l'alumine, décrits en trop grand nombre pour avoir tous droit à l'existence.

Dans cette matière complexe, l'étude des hydrates définis que l'on trouve dans la nature est un guide sûr qui permet de s'orienter.

On trouve dans la nature trois hydrates d'alumine : le diaspore, la bauxite et la gibbsite.

$\text{Al}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Le diaspore $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Al}^2\text{O}^2(\text{OH})^2$ cristallise en prismes orthorhombiques, dont l'angle mm est de $129^\circ, 47'$. Ces prismes sont ordinairement tronqués par g^1 et terminés par l'octaèdre b^1 . Cet hydrate est insoluble dans les acides. Lorsqu'il est chauffé, il perd de l'eau en décrépitant et se réduisant en poussière ($\delta\iota\alpha\sigma\pi\epsilon\iota\tau\omega$, je décrépite); en même temps, il devient insoluble dans les acides (Damour).

De Sénarmont (*loc. cit.*) a obtenu cet hydrate cristallisé, en même temps que le corindon, en chauffant, en tube scellé vers 360° , une solution de chlorhydrate d'alumine; il l'a caractérisé par sa forme cristalline et la propriété d'être insoluble dans l'acide sulfurique, mais de devenir soluble après qu'il a été chauffé. Mitscherlich a produit un hydrate de cette composition en chauffant vers 250° , en tube scellé, de l'eau et de l'alumine faiblement calcinée.

$\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. — La bauxite est considérée comme formée par l'hydrate $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Al}^2\text{O}(\text{OH})^4$. On peut en rapprocher l'hydrate amorphe décrit par Péan de Saint-Gilles⁽¹⁾ et préparé par lui en faisant bouillir dans l'eau, pendant une vingtaine d'heures, le précipité gélatineux d'alumine obtenu par l'action de l'ammoniaque sur un sel d'alumine. L'hydrate ainsi obtenu, séché à 100° , répond à la composition $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ et est insoluble comme l'alumine calcinée dans les acides et les alcalis étendus.

$\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. — La gibbsite ou hydrargillite $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ se rencontre dans la nature en petits cristaux monocliniques ou en stalactites. Elle perd peu à peu deux molécules d'eau lorsqu'on la chauffe à 300° et le reste au rouge vif. M. Ditte⁽²⁾ a montré qu'il se produit des cristaux de l'hydrate $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ou gibbsite lorsqu'on abandonne dans un vase clos une solution filtrée d'aluminate de potasse. Nous reviendrons sur ce phénomène. M. de Schulten⁽³⁾ a préparé des cristaux plus développés de gibbsite en précipitant très lentement l'alumine de sa solution alcaline chaude

⁽¹⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **46**, p. 57, 1856.

⁽²⁾ DITTE, *Comptes rendus*, **122**, p. 1427, 1896.

⁽³⁾ DE SCHULTEN, *Comptes rendus*, **122**, p. 1427, 1896.

au moyen de l'acide carbonique. La cristallisation commence après 8 ou 10 heures de traitement; les cristaux obtenus sont des prismes monocliniques limpides et brillants, de densité 2,423.

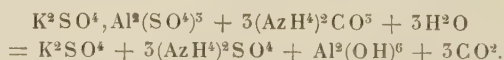
L'alumine amorphe que l'on obtient en précipitant la solution d'un sel d'aluminium à froid par l'ammoniaque répond également à la formule $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. Pour préparer cet hydrate normal, on précipite par un excès d'ammoniaque un sel d'alumine soluble. En laissant digérer quelque temps avec l'ammoniaque pour éviter la formation de sous-sels, on obtient une masse gélatineuse incolore, translucide, qu'on lave à froid. Desséchée lentement, elle se transforme en une poudre qui, séchée à 100° , renferme $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. Cet hydrate se dissout facilement dans les acides et les alcalis.

$\text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{H}^2\text{O}$. — M. Villiers⁽¹⁾ a préparé à l'état cristallisé un hydrate à 6 molécules d'eau, en soumettant à un froid intense et prolongé de l'alumine précipitée en suspension dans l'eau.

Tous les hydrates d'alumine perdent difficilement leur eau, ils ne la perdent complètement qu'au rouge.

Préparation industrielle. — L'alumine hydratée, servant à la préparation des sels d'aluminium et à celle de l'alumine anhydre employée pour la préparation du métal, a une grande importance en industrie.

1° *Par les sulfates.* — Nous venons de voir comment on préparait l'alumine hydratée en précipitant par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque un sel d'alumine soluble. Ce procédé est fréquemment employé. On part du sulfate d'aluminium ou des aluns,



Généralement, l'industrie s'adresse à d'autres matières premières. elle s'est adressée autrefois à la cryolithe, elle emploie actuellement la bauxite. Que l'on parte de l'une ou l'autre de ces matières, on fait passer l'alumine du minerai à l'état d'aluminate soluble et on précipite l'alumine de l'aluminate.

2° *Par la cryolithe.* — D'après Sainte-Claire Deville⁽²⁾, une partie de cryolithe finement pulvérisée est mélangée avec la chaux éteinte qui provient de l'hydratation de trois parties de chaux vive bien

(1) VILLIERS, *Bulletin Soc. Chimique*, (3), 43, p. 509, 1895.

(2) DEVILLE, *De l'aluminium*, p. 113.

cuite et pure; on ajoute de l'eau en assez grande quantité et on chauffe dans un vase en fonte avec un serpentín percé de trous qui amène de la vapeur d'eau. On conduit, en somme, l'opération comme dans la préparation de la potasse par le carbonate de potassium et la chaux,



Il reste du fluorure de calcium assez lourd que l'on sépare facilement par décantation et une solution d'aluminate de sodium qui, traitée par un courant d'anhydride carbonique, donne du carbonate de sodium et de l'alumine hydratée très dense, qu'on lave avec le plus grand soin.



Les lavages ne peuvent néanmoins enlever les dernières portions de carbonate de sodium.

L'eau mère d'où s'est précipitée l'alumine contient du carbonate de sodium que l'on fait cristalliser par évaporation.

3° *Par la bauxite, avec l'emploi de l'anhydride carbonique.* — La bauxite est calcinée vers le rouge vif avec la moitié de son poids de carbonate de sodium. Il se produit de l'aluminate de soude fritté, car l'aluminate est infusible. On reprend la masse par l'eau qui dissout l'aluminate alcalin et laisse insoluble le fer à l'état de sesquioxyde de fer et la silice à l'état de silico-aluminate. La solution décantée et filtrée est soumise à l'action d'un courant de gaz carbonique, qui précipite l'alumine en produisant du carbonate de sodium, suivant l'équation ci-dessus.

4° *Par la bauxite, sans emploi de l'anhydride carbonique.* — L'alumine est préparée actuellement à l'état de pureté dans l'industrie par un procédé très remarquable qui a été indiqué par M. Baeyer⁽¹⁾ et qui repose sur ce fait qu'une solution d'aluminate de sodium $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{Na}^2\text{O}$ agitée avec une petite quantité d'hydrate d'alumine cristallisé $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ abandonne peu à peu son alumine dans le même état cristallin, si bien que, lorsque l'équilibre est atteint, la solution ne contient plus qu'une molécule d'alumine Al^2O^3 pour six molécules de soude.

(1) SUTHERLAND, *Moniteur scientifique*, p. 596, 1897. — MATIGNON, *Moniteur scientifique*, p. 490, 1900.

La bauxite légèrement calcinée, puis broyée, est attaquée sous pression par une solution de soude caustique de densité 1,45. Après filtration, on obtient une solution d'aluminate de sodium d'où l'on précipite la majeure partie de l'alumine par agitation avec l'hydrate cristallin $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$, comme il vient d'être dit. L'eau mère qui est constituée par de la soude contenant un peu d'alumine en dissolution sert de nouveau à l'attaque de la bauxite, après une légère concentration qui l'amène de la densité 1,2 à la densité 1,45.

Ce procédé est donc très économique; il a en plus l'avantage de fournir une alumine d'une grande pureté, qualité précieuse au point de vue de la fabrication du métal; en effet, les substances dissoutes dans la soude, telles que la silice et l'acide phosphorique, n'éprouvent aucun effet de la part de l'alumine cristallisée qui se dépose et restent dans les eaux mères après la précipitation. Au contraire, dans le traitement de l'aluminate par un courant de gaz carbonique, la silice des silicates et certains phosphates sont précipités et restent mélangés à l'alumine.

M. Ditte⁽¹⁾ a établi le mécanisme, d'ailleurs assez compliqué, de cette réaction.

L'aluminate de soude formé par l'union de la soude avec l'alumine, qui fonctionne comme acide faible, est normalement décomposé par l'eau en alumine amorphe libre et soude libre. Cette décomposition est limitée. Au moment où l'équilibre est établi, la liqueur contient de l'aluminate de soude non décomposé, de l'alumine en gelée, de la soude libre et de l'alumine en gelée dissoute dans la soude libre.

Si la température n'est pas rigoureusement constante, qu'elle s'élève si peu que ce soit, un peu d'aluminate se décompose de nouveau en donnant de l'alumine qui, dans ces conditions, se dépose à l'état d'hydrate cristallisé $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ou gibbsite. Mais cet hydrate cristallisé est moins soluble que l'alumine en gelée dans la soude. A son contact, la solution saturée d'alumine en gelée dans la soude libre donne des cristaux semblables de l'hydrate $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. Elle se désature donc d'alumine en gelée, ce qui provoque une nouvelle décomposition de l'aluminate.

L'équilibre normal ne peut se rétablir, l'alumine gélatineuse dissoute qui en est un des facteurs sortant perpétuellement du champ

(1) DITTE, *Comptes rendus*, 446, p. 185, 586, 509, 4895.

de la réaction pour passer à l'état d'hydrate cristallisé. Le dépôt d'hydrate cristallisé se continue jusqu'à ce que la quantité d'alumine restée dissoute corresponde à la solubilité de l'hydrate $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ dans la solution de soude provenant de la décomposition de l'aluminate alcalin.

OXYDE D'ALUMINIUM HYDRATÉ SOLUBLE

Nous décrirons ici les deux formes colloïdales de l'alumine.

1^o *Alumine colloïdale de Walter-Crum.* — Walter-Crum⁽¹⁾ en 1854, au cours d'une étude sur les acétates d'alumine, a préparé, en évaporant rapidement à 58 degrés une solution d'acétate d'alumine obtenue par le mélange de solutions d'acétate de plomb et de sulfate d'alumine, un sel soluble qu'il désigne sous le nom de biacétate d'alumine soluble et auquel il attribue la formule $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{Ac} + 4\text{H}^2\text{O}$. Il fait de ce sel une solution renfermant une partie d'alumine pour 200 parties d'eau et après l'avoir introduite dans un vase bouché, il la chauffe dans l'eau bouillante dix jours et dix nuits. La solution a alors perdu la saveur astringente qu'elle possédait et contient de l'alumine libre et de l'acide acétique. Il la verse dans un vase plat et la fait bouillir pendant une heure et demie en remplaçant l'eau qui s'évapore.

L'acide acétique libre ayant été ainsi volatilisé, il reste une solution d'alumine sans saveur, susceptible de se coaguler par évaporation et par addition de petites quantités d'acide sulfurique ou d'alcali.

2^o *Alumine colloïdale de Graham.* — En 1862, dans un remarquable travail sur la diffusion moléculaire, Graham⁽²⁾ a décrit une autre variété d'alumine soluble.

Une dissolution de chlorure d'aluminium soumise à la dialyse diffuse sans aucune décomposition; mais, si on a préalablement dissous dans le chlorure un excès d'alumine hydratée, le chlorure seul est éliminé peu à peu par la diffusion et l'alumine hydratée, ne retenant que peu ou point d'acide, reste seule à l'état dissous. La dialyse dure environ 25 jours, après quoi le nitrate d'argent ne décèle plus d'acide chlorhydrique dans la solution.

(1) WALTER-CRUM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), **41**, p. 185, 1854.

(2) GRAHAM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, **65**, p. 129, 1862.

Si l'opération a bien réussi, il reste une solution d'alumine, susceptible de se coaguler par addition d'une petite quantité d'un sel quelconque, même par quelques gouttes d'eau de puits, ne pouvant, sans se coaguler, être transvasée d'un vase dans un autre, à moins que ce vase n'ait été lavé d'une façon particulièrement soignée.

M. Schlumberger ⁽¹⁾ aurait obtenu un autre hydrate d'alumine solide et soluble.

D'après Graham, le caractère des colloïdes est de ne pas cristalliser, de diffuser très lentement et d'exister sous deux états : l'état de solution qu'il a nommé hydrosol et l'état de gelée qu'il a nommé hydrogel. Il admettait que l'état colloïdal est un état spécial de la matière et que les colloïdes possèdent une force vive que l'on peut considérer comme la source probable des actions qui se manifestent dans les phénomènes vitaux.

D'après la théorie moderne, principalement fondée sur les observations faites au moyen de l'ultra-microscope, une solution colloïdale est une sorte d'émulsion tenant en suspension la matière sous forme de particules extrêmement petites. Ces particules sont animées du mouvement brownien, sont insolubles dans le liquide qui les tient en suspension et portent des charges électriques qui les font se repousser mutuellement. Toute cause qui tend à supprimer les charges électriques des particules tend à détruire l'état colloïdal ⁽²⁾.

ALUMINATES ANHYDRES

L'alumine est le type des oxydes indifférents. Elle peut fonctionner comme oxyde basique et se combiner aux acides pour former des sels; elle peut fonctionner comme oxyde acide et s'unir aux bases pour former des combinaisons désignées sous le nom d'aluminates.

Parmi ceux-ci, on peut distinguer plusieurs groupes :

GROUPE DES SPINELLES

On a donné le nom de spinelles à une famille de composés isomorphes, c'est-à-dire possédant la même forme cristalline, ayant

⁽¹⁾ SCHLUMBERGER, *Bulletin Soc. chimique*, (3), 43, p. 48, 1895.

⁽²⁾ DONGIER, *Journal de Pharm. et de Chimie*, (6), 27, p. 211, 1908.

une constitution chimique semblable et pouvant cristalliser ensemble en proportion indéfinie.

L'aluminate de magnésium MgO, Al^2O^3 ou $MgAl^2O^4$, appelé rubis spinelle, sert de type à tout ce groupe.

On peut les considérer comme résultant de la combinaison d'un protoxyde jouant le rôle d'oxyde basique et d'un sesquioxyde jouant le rôle d'oxyde acide et les représenter par la formule générale MO, R^2O^3 ou MR^2O^4 dans laquelle M peut être du magnésium, du fer, du zinc ou du titane et R de l'aluminium, du fer, du manganèse, du chrome.

Les principaux représentants du groupe des spinelles sont : l'aluminate de magnésium ou *spinelle* $MgAl^2O^4$; l'aluminate de fer ou *pléonaste* $FeAl^2O^4$; l'aluminate de zinc ou *gahnite* $ZnAl^2O^4$; le ferrite de zinc ou *franklinite* $ZnFe^2O^4$; le ferrite de fer ou *magnétite* $FeFe^2O^4$; le ferrite de titane ou *isérine* $TiFe^2O^4$; le chromite de fer ou *fer chromé* $FeCr^2O^4$.

Ces notions ont été principalement établies par Ebelmen.

« Les premières expériences ayant confirmé la composition Al^2O^3, MgO pour le spinelle, dit Beudant⁽¹⁾ dans un rapport à l'Académie des Sciences. M. Ebelmen a voulu savoir si, à la magnésie, on pouvait en réalité substituer ses isomorphes présumés et si à l'alumine on pouvait substituer les siens; ce que les composés naturels ont bien laissé théoriquement soupçonner, mais qu'ils n'ont jamais clairement démontré.

« Il a donc successivement substitué à la magnésie la chaux(?), le protoxyde de manganèse, le protoxyde de cobalt et il a obtenu, sinon toujours des matières cristallisées en octaèdres distincts, du moins des corps qui offraient des indices de cette forme et tous les caractères comparables à ceux des autres spinelles; il a mélangé plusieurs de ces composés ensemble et les résultats ont été les mêmes qu'en employant la magnésie seule.

« M. Ebelmen a procédé de même au remplacement de l'aluminium par ses isomorphes présumés, savoir : par l'oxyde de chrome Cr^2O^3 , par le peroxyde de fer, etc., dans les proportions atomiques du spinelle, tantôt en y conservant la magnésie pour base, tantôt en y substituant d'autres corps. Dans toutes ces expériences, il a obtenu des matières complètement analogues à l'aluminate de magnésie, et,

(1) BEUDANT, *Comptes rendus*, 26, p. 14, 1848.

entre autres, le chromite de fer tout à fait analogue au spinelle, détruisant ainsi tous les doutes qu'on pouvait avoir sur ce qu'on a appelé fer chromé ou sidérochrome. »

On voit nettement tout l'intérêt de ces synthèses de minéraux. Ebelmen en précise encore l'importance. « Si l'on pouvait, dit-il, par des recherches ultérieures reproduire au moyen de la synthèse chimique un grand nombre d'espèces minérales à l'état de pureté, on obtiendrait non seulement les types spécifiques qui manquent pour la classification de beaucoup de minéraux cristallisés, mais on se procurerait ainsi des notions précieuses sur l'origine et les conditions de la cristallisation de ces espèces. »

Toutes les synthèses qui suivent reposent sur les mêmes principes que la synthèse du rubis et ont généralement été faites en même temps ; nous nous dispenserons donc de revenir sur leur mécanisme.

Aluminate de magnésium ou *spinelle*, $MgAl^2O^4$. — Nous avons déjà indiqué qu'il existe dans la nature. On le désigne communément dans le commerce de la joaillerie sous le nom de rubis balais. Ebelmen ⁽¹⁾ l'a reproduit par sa méthode générale de cristallisation des oxydes, c'est-à-dire en chauffant sur un four à porcelaine pendant huit jours un mélange d'alumine, de magnésie, de chromate de potasse et d'acide borique qui joue le rôle de dissolvant volatil. Les cristaux qu'il obtenait avaient 3 à 4 millimètres de côté ; ils étaient colorés en rose ; les formes cristallines étaient l'octaèdre régulier, l'octaèdre tronqué sur les arêtes, l'octaèdre émarginé de Haüy.

En remplaçant le chromate de potasse par une petite quantité d'oxyde de cobalt, Ebelmen obtenait des cristaux colorés en bleu.

Daubrée ⁽²⁾ l'a reproduit en mettant un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de magnésium en présence de la chaux portée au rouge ; Stanislas Meunier ⁽³⁾, en chauffant, dans un creuset de graphite brasqué à la magnésie, un mélange de chlorure de magnésium et de cryolithe surmonté d'un mélange plus abondant d'alumine et de magnésie avec un peu de chromate de potasse ; enfin, Dufau ⁽⁴⁾, en chauffant au four électrique dans un creuset de charbon un mélange intime de 200 grammes d'alumine et 100 grammes de magnésie.

⁽¹⁾ EBELMEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 33, p. 56, 1851.

⁽²⁾ DAUBRÉE, *Comptes rendus*, 39, p. 135, 1854.

⁽³⁾ STANISLAS MEUNIER, *Comptes rendus*, 104, p. 1111, 1885.

⁽⁴⁾ DUFAY, *Journal de Pharm. et de Chimie*, (6), 14, p. 25, 1901.

Le rubis spinelle raye le quartz, a une densité de 3,57 à 4,50. Il est infusible au chalumeau, fusible au four électrique.

Il est fort peu attaquable; la potasse et la soude en fusion le désagrègent, mais leurs carbonates sont sans action.

Aluminate de zinc ou gahnite. ZnAl_2O_4 . — La gahnite existe dans la nature et se présente sous forme d'octaèdres réguliers colorés en brun ou en vert foncé. Elle renferme toujours quelques centièmes d'oxyde de fer auquel elle doit sa couleur et son opacité. Sa densité varie de 4,25 à 4,70.

Ebelmen ⁽¹⁾ l'a préparée à l'état de pureté, transparente et colorée en rouge, en chauffant cinq jours sur un four à porcelaine un mélange de :

	Grammes.
Alumine	25
Oxyde de zinc	50
Acide borique fondu.	55
Bichromate de potasse	1

L'oxyde de zinc étant en excès dans cette préparation, il se forme un borate de zinc fusible au milieu duquel se forment les cristaux. Le produit brut est mis en digestion dans l'acide chlorhydrique faible qui dissout le borate de zinc et met à nu, après quelques jours, des octaèdres émarginés de 2 à 3 millimètres de côté.

L'aluminate de cadmium ne se forme pas dans les mêmes conditions.

Comme le fait remarquer Ebelmen, « si l'on compare les propriétés des cristaux naturels que l'on désigne sous le nom de gahnite avec celle de l'aluminate de zinc obtenu artificiellement, on y trouvera la preuve du service que la synthèse chimique peut rendre à la minéralogie, en lui fournissant des types des espèces auxquelles les corps naturels analogues doivent être rapportés ».

Postérieurement, Daubrée ⁽²⁾ l'a reproduite en mettant en contact un mélange de chlorure de zinc et d'aluminium avec de la chaux portée au rouge, et Deville et Caron ⁽³⁾ par l'action au rouge des vapeurs d'acide borique sur les vapeurs produites par un mélange de fluorure de zinc et de fluorure d'aluminium.

⁽¹⁾ EBELMEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 33, p. 56, 1851.

⁽²⁾ DAUBRÉE, *Comptes rendus*, 39, p. 155, 1854.

⁽³⁾ DEVILLE et CARON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), 5, p. 104, 1865.

Aluminate de fer ou pléonaste AlFe^2O^4 . — Cet aluminate ne semble pas avoir été reproduit.

GROUPE DU CYMOPHANE

Aluminate de glucine ou cymophane, GlAl^2O^4 . — Le cymophane ou chrysobéril existe dans la nature en cristaux verts d'une densité de 5,65 à 5,8. La forme primitive est un prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est voisin de 120° . Les cristaux présentent généralement une face g^1 parallèle à la petite diagonale de la base du prisme et sont souvent maclés en forme de cœur.

Ebelmen⁽¹⁾, pour le reproduire, a employé sa méthode générale, mais en ajoutant de la chaux qui forme avec l'acide borique un borate fusible et indécomposable par la chaleur. Il chauffait au four à porcelaine, dans une capsule de platine, pendant sept jours, un mélange de :

	Grammes.
Alumine	12
Glucine	5,50
Carbonate de chaux.	10
Acide borique fondu.	14

Après une digestion dans l'acide nitrique, il restait des cristaux d'alumine boratée et des cristaux de cymophane, transparents, légèrement verdâtres, de 5 à 6 millimètres de longueur, de densité 5,759, présentant absolument les formes et la macle du cymophane naturel. Si du chromate était ajouté au mélange, les cristaux étaient vert sombre. Deville et Caron⁽²⁾ l'ont également obtenu en faisant réagir sur les vapeurs d'acide borique les vapeurs produites par un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de glucinium employés dans le rapport de leurs équivalents.

Aluminate de calcium, CaAl^2O^4 . — Les connaissances sur l'aluminate de calcium sont très confuses; on en trouvera un bon exposé dans un travail de M. Dufau⁽³⁾ qui a préparé à l'état cristallisé l'aluminate monocalcique CaAl^2O^4 , en chauffant au four électrique un mélange intime de 200 parties d'alumine fortement calcinée et

⁽¹⁾ EBELMEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), **33**, p. 36, 1851.

⁽²⁾ DEVILLE et CARON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), **5**, p. 104, 1865.

⁽³⁾ DUFAU, *Comptes rendus*, **131**, p. 541, 1900.

de 60 parties de chaux anhydre. Après trois minutes de chauffe, on trouve dans le creuset une masse fondue constituée par un feutrage de fines aiguilles brillantes et présentant des cavités tapissées d'aiguilles isolées atteignant plusieurs millimètres de longueur. Ces aiguilles semblent être des prismes obliques à base rectangle. Elles ne rayent pas le verre; leur densité est de 5,671.

Par sa forme cristalline, l'aluminate monocalcique peut être rapproché du cymophane.

GROUPES DES ALUMINATES ALCALINS

Nous avons donné la préparation de l'aluminate de sodium dans l'industrie. Les notions que l'on possède sur la composition et les formules des aluminates alcalins sont peu précises.

Aluminate de sodium anhydre. — Mallard ⁽¹⁾ a déterminé la capacité de saturation de l'alumine. En chauffant au bec Bunsen 1 gramme d'alumine calcinée avec 5 grammes de carbonate de sodium anhydre, il a constaté que la perte était de 0,426 et ne variait pas si l'on chauffait ce mélange au chalumeau. La perte théorique pour la formation de $\text{Na}^2\text{Al}^2\text{O}^4$ ou Al^2O^3 , Na^2O étant de 0,427, il en a conclu que, dans les aluminates alcalins, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base était de 5 à 4. C'est une indication importante, mais l'aluminate de sodium anhydre n'a pas été isolé. L'aluminate de potassium anhydre ne l'a pas été davantage.

Aluminate neutre de sodium hydraté, $\text{Na}^2\text{Al}^2\text{O}^4, 4\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{H}^2\text{O}$. — Cet aluminate a été obtenu par Allen et Rogers ⁽²⁾. Ils font agir de la potasse concentrée sur de l'aluminium et obtiennent une solution d'aluminate qu'ils évaporent dans le vide. Ils obtiennent ainsi des cristaux présentant la composition $\text{Na}^2\text{Al}^2\text{O}^4, 4\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel cristallise beaucoup moins bien que le sel correspondant de potasse.

Ces auteurs, dont le travail semble très consciencieux, n'ont pu obtenir d'autre aluminate hydraté; ils confirment les travaux de Frémy et critiquent vivement ceux de Cavazzi et de Tissier qui avaient trouvé une grande variété d'aluminates alcalins.

(¹) MALLARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), 28, p. 86, 1875.

(²) ALLEN et ROGERS, *Amer. Chemical Journal*, 24, p. 304, 1900.

D'ailleurs, Baeyer⁽¹⁾, très qualifié en la matière, résume sagement cette question. D'après lui, outre l'aluminate normal, il doit exister un aluminat $6\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3$, parce que, dans le procédé Baeyer pour la préparation de l'alumine hydratée, le liquide a cette composition au moment où la gibbsite n'en précipite plus d'alumine, un aluminat $5\text{Na}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3$ et enfin un aluminat $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{Na}^2\text{O}$, parce que la solution de l'aluminat normal additionnée d'une molécule de soude est stable. Mais il reste à isoler ces combinaisons et à établir leur individualité par des caractères chimiques plus nets.

Aluminat neutre de potassium hydraté. $\text{K}^2\text{Al}^2\text{O}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{K}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été décrit par Frémy qui, pour le préparer, fond au creuset d'argent de l'alumine anhydre avec de la potasse en excès, puis reprend par un peu d'eau ou d'alcali faible et évapore dans le vide la solution obtenue; il se dépose bientôt des cristaux durs et brillants de composition $\text{K}^2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; il a une réaction alcaline et est décomposé par une grande quantité d'eau avec séparation d'alumine. Allen et Rogers (*loc. cit.*) ont obtenu le même sel, et lui seul, dans l'action de la potasse concentrée sur l'aluminium.

SULFURE D'ALUMINIUM, Al^2S^3 .

En 1828, Wohler⁽²⁾ avait observé que le soufre peut être distillé sur l'aluminium sans entrer en combinaison avec lui; mais que, si l'on fait passer sa vapeur sur l'aluminium fortement chauffé, la combinaison s'opère avec une incandescence très vive. Il obtenait ainsi un sulfure noir, prenant de l'éclat sous la pierre à polir, décomposé par l'eau en hydrogène sulfuré et alumine et dont il n'a pas fixé la composition. En dehors d'un mode de préparation fort imparfait indiqué par Frémy⁽³⁾ et qui consiste à faire réagir la vapeur de sulfure de carbone sur l'alumine portée au rouge, c'est la méthode de Wohler, perfectionnée par Parkisson, par Reichel⁽⁴⁾ et par Sabatier⁽⁵⁾ que l'on emploie pour préparer le sulfure d'aluminium.

(1) BAEYER, *Chemiker Zeitung*, 12, p. 1209, 1888.

(2) WOHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), 37, p. 66, 1828.

(3) FRÉMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 38, 522, 1855.

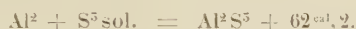
(4) REICHEL, *Journ. praktische Chem.*, (2), 12, p. 55, 1875.

(5) SABATIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 22, p. 1, 1881.

M. Sabatier la décrit ainsi : De l'aluminium en limaille est placé dans une nacelle de charbon au centre d'un tube de porcelaine que traverse un courant d'hydrogène sec. Dans la partie antérieure du tube, on met une nacelle contenant un excès de soufre; une disposition très simple permet de pousser cette nacelle dans l'intérieur du tube chauffé au rouge vif et de volatiliser le soufre qu'elle contient, ce qui produit la combinaison avec effervescence. Après refroidissement, on trouve la première nacelle remplie d'un sulfure jaune compact de structure nettement cristalline.

M. Fonzes-Diacon⁽¹⁾ le prépare en enflammant, à l'aide d'un ruban de magnésium, un mélange d'aluminium en poudre et de soufre précipité, dans les proportions qui correspondent à la formule Al^2S^3 et M. Mourlot⁽²⁾ par l'action de l'aluminium sur la stibine au four électrique.

C'est une masse jaune qui est vivement attaquée par l'eau en dégageant de l'hydrogène sulfuré,



SÉLÉNIURE D'ALUMINIUM. Al^2Se^5 .

Wohler⁽³⁾ a obtenu, en chauffant jusqu'au rouge un mélange d'aluminium et de sélénium, un sélénure noir et pulvérulent donnant par action de l'eau de l'hydrogène sélénié; il n'en a pas fait d'analyse.

M. Fonzes-Diacon (*loc. cit.*) a préparé ce sélénure comme le sulfure et en a fixé la composition. Il enflamme, au moyen d'un ruban de magnésium, un mélange intime de sélénium et d'aluminium contenu dans un creuset qu'il recouvre aussitôt de son couvercle. Après refroidissement, on trouve une masse noire de sélénure d'aluminium impur, recouvrant un culot de sélénure d'aluminium pur.

Il se présente en masses à cassure fibreuse d'un gris jaunâtre, très altérables, d'une densité de 3,437. Par contact avec l'air humide, il dégage de l'hydrogène sélénié qui, en se décomposant, tapisse les

(1) FONZES-DIACON, *Comptes rendus*, **430**, p. 1514, 1900.

(2) MOURLOT, *Comptes rendus*, **423**, p. 54, 1896.

(3) WOHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **37**, p. 66, 1828.

parois des flacons de sélénium rouge. Au contact de l'eau, il donne un dégagement tumultueux de ce gaz.

TELLURURE D'ALUMINIUM, Al^2Te^5 .

D'après le travail déjà cité de Wohler, le tellure en poudre et l'aluminium réagissent avec une violence extrême lorsqu'on porte leur mélange au rouge; la réaction est moins vive lorsqu'on emploie le tellure en morceaux.

Le tellurure produit n'a pas été analysé par Wohler; mais Whitehead⁽¹⁾ l'a obtenu de nouveau par la méthode de Wohler et lui a reconnu la composition Al^2Te^3 .

C'est une masse d'aspect métallique donnant dans l'air humide ou dans l'eau de l'hydrogène telluré suivant l'équation :



(¹) WHITEHEAD, *Journ. of the amer. Chem. Soc.*, **17**, p. 849, 1895.

CHAPITRE III

Combinaisons avec les autres métalloïdes.

AZOTURE D'ALUMINIUM, Al^2Az^2 .

En chauffant dans un creuset de charbon un mélange d'aluminium et de carbonate de sodium sec, dans le but de préparer le carbure d'aluminium, Mallet⁽¹⁾ observa que le culot d'aluminium obtenu contenait, à sa surface et dans ses cavités, des particules cristallines jaunes qu'il reconnut être de l'azoture d'aluminium. Le traitement du culot par l'acide chlorhydrique permet d'en isoler une certaine quantité.

Cet azoture d'aluminium est formé de cristaux transparents, atteignant 2 millimètres de diamètre et semblant être des prismes rhomboïdaux. Ces cristaux exposés à l'air humide deviennent lentement opaques, jaune de soufre et se transforment en alumine avec dégagement d'ammoniaque. L'eau froide ou chaude ne semble pas les altérer, mais les acides et les alcalis caustiques les attaquent en donnant un sel d'ammonium ou de l'ammoniaque. La soude ou la potasse fondues les transforment en aluminat alcalin avec dégagement d'ammoniaque.

Bien qu'il n'ait pu facilement isoler un produit pur pour l'analyse, M. Mallet attribue à cet azoture la composition Al^2Az^2 .

Son étude semble très consciencieuse, elle aurait toutefois besoin d'être complétée.

(1) MALLET, *Journ. of the Chem. Soc. London*, 30, p. 549, 1876.

PHOSPHURE D'ALUMINIUM. Al^2P^2 .

Wohler⁽¹⁾ a montré que l'aluminium chauffé jusqu'au rouge dans la vapeur de phosphore s'enflamme et continue à brûler avec incandescence. Le produit pulvérulent, d'un gris noir, plongé dans l'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. Wohler n'en a pas fait l'analyse. Bien longtemps après, en 1898, Franck⁽²⁾ a obtenu le phosphure Al^2P^2 au four électrique.

On prépare ce corps le plus facilement par la méthode donnée par M. Fonzes-Diacon⁽³⁾.

Un mélange intime de phosphore rouge et d'aluminium en poudre, dans les proportions indiquées par la formule Al^2P^2 , est placé dans un creuset et allumé au moyen d'un fil de magnésium ou mieux d'une cartouche d'aluminium. Aussitôt l'inflammation produite, on recouvre le creuset d'un couvercle et après refroidissement on en retire une masse volumineuse conservant la forme du creuset. La partie extérieure de cette masse friable est noire; la partie intérieure, jaune, est constituée par du phosphure non altéré.

Ce phosphure est cristallisé; au contact de l'eau, il dégage abondamment de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

L'existence du phosphure Al^2P^2 est donc bien établie. Il n'en est pas de même de trois autres phosphures obtenus par Franck (*loc. cit.*) sous forme de poudres amorphes et auxquels il attribue la formule Al^3P^7 ; Al^5P^3 ; Al^3P .

ARSÉNIURE D'ALUMINIUM. Al^2As^2 .

Wohler (*loc. cit.*), qui, comme on peut s'en rendre compte, avait entrevu presque toutes les combinaisons de l'aluminium, avait observé que l'aluminium et l'arsenic chauffés au rouge se combinent, sans grand dégagement de chaleur, en donnant un arséniure qu'il n'a pas analysé et qui, traité par l'eau, donne de l'hydrogène arsénié, lentement à froid, rapidement à chaud.

(1) WOHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **37**, p. 66, 1828.

(2) FRANCK, *Chemiker Zeitung*, **22**, p. 256, 1898.

(3) FONZES-DIACON, *Comptes rendus*, **130**, p. 1314, 1904.

M. Fonzes-Diacon (*loc. cit.*), pour le préparer, opère exactement comme pour la préparation du phosphure; il obtient une masse friable, noire, répondant sensiblement à la formule Al^2As^2 , répandant à l'air humide une odeur alliagée et dégageant par contact avec l'eau chaude de l'hydrogène arsénié pur.

CARBURE D'ALUMINIUM. C^3Al^4 .

En 1894, Franck⁽¹⁾ admettait que dans l'action de l'aluminium en poudre sur l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et les carbonates alcalins, il se forme toujours un peu de carbure d'aluminium, attendu que le métal, traité par l'acide chlorhydrique, donne une certaine quantité d'acétylène. Il ne put toutefois isoler ce carbure qui se formait manifestement par l'action sur l'aluminium au rouge, du charbon formé dans la réaction.

La même année, Moissan⁽²⁾ isolait un carbure parfaitement défini de formule C^3Al^4 .

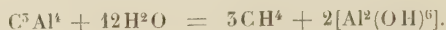
Des nacelles de charbon assez épaisses, contenant chacune 15 à 20 grammes d'aluminium, sont placées dans le tube de charbon d'un four électrique. Le tube de charbon étant traversé par un courant d'hydrogène, on chauffe pendant 5 à 6 minutes avec un courant de 300 ampères et 65 volts, puis laisse refroidir dans le courant d'hydrogène. Le culot d'aluminium apparaît pailleté de cristaux brillants de couleur jaune. Pour les isoler de l'excès de métal, on divise ce culot en fragments que l'on attaque par l'acide chlorhydrique concentré dans des tubes à essais, par portions de 2 à 3 grammes au plus. Lorsque l'attaque s'arrête par suite de la formation d'un dépôt de chlorure d'aluminium, on lave à l'eau glacée, décante, puis reprend le métal par une nouvelle quantité d'acide. Enfin, quand il ne se dégage plus d'hydrogène, on lave rapidement le résidu à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther et sèche le carbure à l'étuve. L'opération ne doit pas durer plus de 50 minutes.

Le carbure d'aluminium ainsi obtenu est formé de cristaux jaunes, transparents, atteignant 5 à 6 millimètres, qui sont des octaèdres réguliers, de densité 2.36. Il n'est attaqué que très superficiellement

(1) FRANCK, *Bulletin Soc. Chimique*, (5), **41**, p. 459, 1894.

(2) MOISSAN, *Comptes rendus*, **149**, p. 16, 1894.

par l'oxygène au rouge sombre. Il réagit sur l'eau en donnant de l'alumine et du méthane



propriété qui le distingue des carbures alcalins terreux qui, dans les mêmes conditions, produisent de l'acétylène.

BORURES D'ALUMINIUM.

En 1856, Wohler et Sainte-Claire Deville⁽¹⁾, en chauffant à très haute température, dans un creuset de charbon, un mélange de 80 grammes d'aluminium et de 100 grammes d'acide borique fondu, obtinrent, sous une couche vitreuse de borate d'aluminium, une masse caverneuse d'où ils retirèrent des cristaux de différentes sortes qu'ils considérèrent comme du bore cristallisé. Ils constatèrent bien que ces cristaux contenaient autre chose que du bore et qu'ils appartenaient à plusieurs formes cristallines; mais, persuadés que le bore devait, comme le carbone, se présenter sous plusieurs états allotropiques, ils les décrivirent longuement comme étant du bore cristallisé.

L'étude de ces cristaux, que l'on a désignés longtemps sous le nom de bore adamantin, a été reprise en 1876 par Hampe⁽²⁾ et plus tard, en 1883, par Joly⁽³⁾.

Des recherches de Hampe, il résulte que dans l'ensemble des cristaux préparés par Wohler et Sainte-Claire Deville, se trouvent :

1^o *Le borure d'aluminium* AlB^2 , en lamelles hexagonales d'un jaune d'or;

2^o *Le borure d'aluminium* AlB^{12} , corps qui contient 17 0/0 d'aluminium et qui peut être obtenu seul, en réduisant l'acide borique par l'aluminium dans des creusets de terre réfractaire, à la température de fusion du fer. Il est en cristaux lamellaires, noirs, solubles dans l'acide azotique bouillant. Sa densité est 2.5345 à 17°1.

3^o *Le borocarbure* $3\text{AlB}^{12} + 2\text{B}^6\text{C}$ ou $\text{C}^2\text{Al}^3\text{B}^{48}$, composé de den-

(1) WOHLER et DEVILLE, *Comptes rendus*, **43**, p. 1088, 1856; *Comptes rendus*, **44**, p. 542, 1857.

(2) HAMPE, *Ann. de Liebig*, **183**, p. 75, 1876.

(3) JOLY, *Comptes rendus*, **97**, p. 456, 1883.

sité 2.618 à 13°, soluble dans l'acide azotique bouillant, se présentant en octaèdres quadratiques jaunes ou bruns, extrêmement remarquables par leur éclat adamantin très vif et leur dureté voisine de celle du diamant.

4° *Plusieurs carbures de bore.*

CHAPITRE IV

Sels oxygénés de l'aluminium.

SULFATE NEUTRE D'ALUMINIUM ANHYDRE

Le sulfate d'aluminium anhydre peut être obtenu en chauffant à 440 degrés, c'est-à-dire à la température d'ébullition du soufre, le sulfate neutre hydraté.

SULFATE NEUTRE D'ALUMINIUM HYDRATÉ



On prépare ce sel dans les laboratoires en chauffant 200 grammes de kaolin avec 400 grammes d'acide sulfurique. Le produit de la réaction est étendu d'eau et filtré. La solution est évaporée jusqu'à 55° B. elle donne par refroidissement des petits cristaux orthorhombiques efflorescents, que l'on égoutte et sèche à l'air libre.



Le sel ainsi obtenu ne contient pas de fer si l'on est parti d'un kaolin qui en fût exempt, mais il retient toujours un petit excès d'acide sulfurique qu'il ne perd pas, même à 440 degrés.

M. Baubigny⁽¹⁾ a donné une méthode qui permet de l'obtenir pur. Il part de l'alumine pure préparée par sa méthode (p. 59); il la traite à chaud, dans un vase de platine couvert, par un petit excès d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau. Il reprend par

(1) BAUBIGNY, *Comptes rendus*, 97, p. 1569, 1885.

l'eau le sulfate formé, filtre la solution et la fait cristalliser. Les cristaux formés sont lavés avec un peu d'eau, puis redissous dans l'eau, la nouvelle solution est évaporée puis chauffée à 440 degrés, ce qui lui fait perdre la majeure partie de l'acide en excès. Enfin, ce produit sec est redissous dans un peu d'eau et la solution est additionnée d'alcool qui précipite le sulfate à l'état de cristaux ne contenant pas d'excès d'acide sulfurique.

On a attribué longtemps à ce sel hydraté la formule $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 18\text{H}^2\text{O}$; mais M. Marguerite Delacharlonny⁽¹⁾ a montré par une série d'analyses très soignées qu'il ne contenait que 16 mol. d'eau. Il a confirmé sa démonstration par l'analyse du sulfate naturel de Rio Saldana (Amérique méridionale) et celle de deux échantillons de sulfate naturel de Bolivie, qui tous répondaient à la formule $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 16\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfate d'aluminium pur constitue des prismes orthorhombiques fortement aplatis, n'attirant pas l'humidité, plutôt efflorescents. Sa réaction est acide.

D'après Poggiale⁽²⁾ 100 grammes d'eau en dissolvent 86 gr., 85 à 0 degré et 1151 gr., 98 à 100 degrés. Sous l'influence de la chaleur, il perd son eau de cristallisation. Il ne perd pas d'acide sulfurique à 440 degrés: à la température de fusion de l'or. il est décomposé en acide sulfurique et alumine.

Nous ne disposons pas d'un espace suffisant pour parler de la fabrication industrielle du sulfate d'aluminium, fabrication qui découle d'ailleurs des principes de chimie pure que nous venons de donner et qui tend de plus en plus à se faire par dissolution de l'alumine pure préparée par le procédé Baeyer, dans l'acide sulfurique.

SULFATE ACIDE D'ALUMINIUM, $\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SO}^3, 4\text{H}^2\text{O}$.

D'après M. Baud⁽³⁾ le magma cristallin qui se dépose, lorsqu'on chauffe la dissolution de sulfate d'alumine hydraté dans l'acide sulfurique à 75 pour 100 d'acide pur, est constitué par un sulfate acide répondant à la formule $\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SO}^3, 4\text{H}^2\text{O}$. Pour le purifier, on

(1) MARGUERITE DELACHARLONNY, *Comptes rendus*, **96**, p. 844, 1885.

(2) POGGIALE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **8**, p. 647, 1845.

(3) BAUD, *Comptes rendus*, **137**, p. 492, 1903.

l'essore à l'abri de l'humidité, le comprime entre des plaques poreuses pour en extraire la majeure partie de l'acide retenu mécaniquement et le lave à l'acétone et à l'éther.

C'est une poudre cristalline blanche très lentement soluble dans l'eau froide, puisqu'il faut agiter continuellement pendant trois heures pour en dissoudre $\frac{2}{5}$ grammes dans 200 centimètres cubes d'eau à 20 degrés.

Sa composition est comparable à celle des acides chromosulfurique et ferrisulfurique de M. Recoura.

SULFATES BASIQUES D'ALUMINIUM

Une dizaine de sulfates basiques ont été décrits. Nous ne décrivons ici que ceux qui ont été les mieux étudiés.

$\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3, 12\text{H}^2\text{O}$. — Pour le préparer, Marguerite⁽¹⁾ qui le nomme sulfate d'alumine sesquibasique, chauffe de l'alun ammoniacal assez fortement pour chasser le sulfate d'ammoniaque et décomposer partiellement le sulfate d'alumine restant. La matière reprise par l'eau donne une liqueur, qui, par concentration, laisse déposer des cristaux. On les purifie par un lavage très rapide à l'eau et une nouvelle cristallisation.

Les cristaux du sulfate sesquibasique sont des rhomboèdres solubles dans l'eau.

Anhydre, ce sulfate a été trouvé dans la Nature à la Sierra Almcgreia. Il est connu sous le nom d'*alumiane*; on lui attribue la forme rhomboédrique.

$\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 9\text{H}^2\text{O}$. — Ce sulfate basique, connu sous le nom de *webstérite*, se trouve dans la Nature, à Auteuil et à New-Haven, sous forme de rognons ayant l'apparence de la craie et présentant au microscope des indices de cristallisation.

$4\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 36\text{H}^2\text{O}$. — Ce sulfate quadribasique a été obtenu par Debray⁽²⁾ en faisant digérer à froid, pendant plusieurs jours, du carbonate de chaux finement pulvérisé avec une solution d'alun en excès. Il se dépose un sel cristallisé qui, séché à l'air, répond à la formule $4\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 36\text{H}^2\text{O}$; il est très soluble dans les acides étendus.

⁽¹⁾ MARGUERITE, *Comptes rendus*, **90**, p. 1554, 1880.

⁽²⁾ DEBRAY, *Bulletin Soc. Chimique* (nouvelle série), **7**, p. 9, 1867.

$5\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 20\text{H}^2\text{O}$. — Debray a obtenu ce sulfate pentabasique en faisant bouillir doucement une dissolution de sulfate d'alumine en excès avec du zinc, dans une capsule de platine. Il se produit peu à peu un précipité grenu facile à laver et, comme le précédent, soluble dans les acides étendus.

$3\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SO}^3, 9\text{H}^2\text{O}$. — Athanasesco⁽¹⁾ a obtenu ce sulfate basique en chauffant vers 250 degrés, en tube scellé, une solution de sulfate neutre d'alumine à 3 pour 100. Il a obtenu un sel insoluble et indécomposable par l'eau, insoluble dans les acides bouillants et formé de petits rhomboèdres voisins du cube.

SULFATES DOUBLES D'ALUMINIUM

Dans cette classe de composés, il y a lieu de distinguer les sulfates doubles basiques ou aluns basiques, les sulfates doubles neutres cristallisés dans le système cubique ou aluns proprement dits et les sulfates doubles non cubiques.

ALUNS BASIQUES

On en distingue deux :

L'*alunite* $\text{K}^2\text{SO}^4, \text{Al}^2(\text{SO}^4)^5, 2\text{Al}^2(\text{OH})^6$ ou mieux $\text{K}^2\text{O SO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ a une très grande importance, tant parce qu'elle a été bien étudiée, que parce qu'elle constitue un minerai d'alumine important et sert de matière première pour la fabrication de l'alun de Rome dont il sera question plus loin. On la trouve surtout au Mont-Dore et à La Tolfa (États Romains), soit sous forme d'une matière grisâtre, rougeâtre ou jaunâtre, ayant quelque peu l'aspect de la pierre meulière, soit en cristaux bien définis qui sont des rhomboèdres de $89^\circ 40'$ présentant un clivage facile parallèlement à a^1 .

Mitscherlich ⁽²⁾ l'a reproduite sous forme de rhomboèdres, en chauffant dans un tube scellé 3 grammes de sulfate d'alumine avec 1 gramme d'alun de potasse et 10 centimètres cubes d'eau, à la température de 230° . Il a pu, en remplaçant dans cette préparation

⁽¹⁾ ATHANASESCO, *Comptes rendus*, **403**, p. 271, 1886.

⁽²⁾ MITSCHERLICH, *Journ. praktische Chem.*, **433**, p. 45, 1861.

l'alun potassique par les aluns de soude ou d'ammoniaque, obtenir l'alunite de soude et l'alunite d'ammoniaque.

L'alunite est sensiblement insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique; on ne peut l'attaquer qu'avec l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Chauffée, elle perd de l'eau et donne un mélange d'alun anhydre et d'alumine: c'est sur cette action de la chaleur qu'est basée la fabrication de l'alun de Rome. Mitscherlich ⁽¹⁾ s'appuyant sur cette action et sur ce fait, que l'alumine ne perd entièrement son eau qu'au rouge sombre, comme le fait l'hydrate d'alumine, a proposé de donner à l'alunite la formule $K^2O\ SO^3, Al^2O^3\ 3\ SO^3, 2\ Al^2O^3\ 3\ H^2O$ qui rend mieux compte de ses propriétés que la formule $K^2O\ SO^3, 3\ Al^2O^3, SO^3, 6\ H^2O$ autrefois adoptée.

La *loevigite* $K^2O\ SO^3, 3\ Al^2O^3\ 2\ SO^3, 9\ H^2O$ est un alun basique plus hydraté que l'on rencontre à l'état amorphe dans la nature à Tarbze (Silésie) et à La Tolfa. Elle perd son eau à une température beaucoup plus basse que l'alunite, ce qui a porté Mitscherlich à lui donner la formule ci-dessus. Ce savant l'a reproduite en chauffant de l'alun avec de l'eau à 200°.

ALUNS

Mitscherlich ⁽¹⁾ a donné le nom d'isomorphisme à la propriété qu'ont certaines substances de cristalliser sous des formes identiques ou fort voisines, et de donner, lorsqu'elles prennent ensemble l'état solide, des cristaux homogènes dans lesquels ces substances sont contenues dans des proportions quelconques. Il a montré que l'isomorphisme était dû à la similitude de la constitution chimique et des formules, en un mot, à l'arrangement des atomes et non à leur nature propre.

Les aluns sont un exemple remarquable de corps isomorphes. Ils constituent un groupe de corps possédant les mêmes propriétés générales et cristallisant dans le même système, le système cubique. Par cristallisation, ils peuvent se mélanger en toutes proportions dans le même cristal, comme l'avait déjà observé Gay-Lussac qui, suspendant un cristal d'alun de potasse dans une solution saturée

⁽¹⁾ MITSCHERLICH, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **14**, p. 172, 1820; *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), **19**, p. 350, 1822.

d'alun d'ammoniaque, le vit s'accroître régulièrement, comme si on l'avait remplacé dans son eau mère.

Ils sont tous formés par la combinaison à molécules égales, d'un sulfate de sesquioxyde avec un sulfate de protoxyde unis à 24 molécules d'eau.

Le type de ce groupe est l'alun de potasse $K^2 SO^4, Al^2 (SO^4)^3, 24 H^2 O$. Dans ce type, l'alumine peut être remplacée par un des sesquioxides de fer, de chrome ou de manganèse ; la potasse par un des protoxydes de rubidium, de cæsium, de sodium, de thallium, de manganèse ou par l'ammoniaque et la méthylamine, en sorte que la formule générale des aluns peut s'écrire $M^2 SO^4, R^2 (SO^4)^3, 24 H^2 O$. Enfin l'acide sulfurique peut être remplacé en totalité ou en partie par l'acide sélénique.

Alun de potasse. $K^2 SO^4, Al^2 (SO^4)^3, 24 H^2 O$. — On trouve l'alun dans la nature à Pouzzoles et en général dans les terrains volcaniques.

Jusqu'en 1789, on n'obtenait l'alun, du moins en France, que par lessivage de l'alun naturel ou par calcination et lessivage de l'alunite. A cette époque, Chaptal ⁽¹⁾ tenta de le préparer en faisant agir l'anhydride sulfureux et l'oxygène, en un mot l'acide sulfurique, sur de l'argile placée dans des chambres en bois, enduites d'un mastic protecteur, sans ajouter de potasse. En effet, à cette époque, comme il résulte d'une analyse de Kirwan ⁽²⁾, on ignorait que l'alun contient de la potasse ; on le considérait comme formé d'acide sulfurique, d'alumine et d'eau. Chaptal, par sa méthode, obtenait cependant de l'alun, en même temps que du sulfate d'alumine, parce que toutes les argiles contiennent des quantités notables de potasse.

Vauquelin ⁽³⁾ montra, dans un mémoire du plus haut intérêt, que l'action de l'acide sulfurique sur l'alumine pure ne donne pas d'alun et que celui-ci ne se forme que si l'on ajoute au sulfate d'alumine formé, de la potasse, soit sous forme de potasse caustique, soit mieux sous forme de sulfate neutre de potasse ou de sulfate acide de potasse. Il établit que l'alun ordinaire contient pour cent parties, 49 de sulfate d'alumine, 7 de sulfate de potasse et 44 d'eau.

Quelques années plus tard ⁽⁴⁾, il démontra par l'analyse que les

⁽¹⁾ CHAPTAL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (1), 3, p. 46, 1789.

⁽²⁾ KIRWAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (1), 14, p. 152, 1792.

⁽³⁾ VAUQUELIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (1), 14, p. 149, 1792.

⁽⁴⁾ VAUQUELIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (1), 50, 154, 1804.

différentes sortes d'alun du commerce (alun de Rome, d'Angleterre, de Liège, etc.), auxquelles les teinturiers attribuaient des propriétés très différentes, avaient la même composition chimique, à cela près que l'alun de Rome ne contient pas de fer soluble, tandis que les autres sortes en contiennent quelques millièmes.

Hassenfratz⁽¹⁾ faisait presque aussitôt remarquer que l'alun de Rome se distingue aussi des autres par sa cristallisation et qu'il cristallise toujours en cubes, tandis que les autres cristallisent en octaèdres.

Ainsi donc, il existe deux variétés d'alun de potasse : l'alun cubique, encore appelé alun de Rome, et l'alun octaédrique.

Alun de potasse cubique ou alun de Rome. — On l'a préparé et on le prépare encore dans la campagne romaine en partant de l'alunite. L'alunite en fragments est calcinée modérément dans des fours analogues à des fours à plâtre ou mieux dans des fours à réverbère, puis, entassée sur des aires planes ou dans des citernes en béton étanches, où on l'arrose tous les jours avec de l'eau pendant plusieurs mois, jusqu'à ce qu'elle soit complètement délitée. On lessive alors la matière et on évapore la solution dans des chaudières en plomb. On obtient des cristaux cubiques généralement colorés en rose par un peu de sesquioxyde de fer insoluble, qui n'a aucun effet nuisible dans les applications.

L'alun de Rome étant plus recherché pour la teinture et d'un prix plus élevé que l'alun octaédrique, on s'est efforcé de longtemps à le reproduire en partant d'autres matières premières que l'alunite. Ces essais sont restés longtemps infructueux, mais la préparation est facile, depuis que Leblanc a démontré que l'alun cristallise en cubes quand sa solution contient de l'alumine libre. On peut, en effet, le reproduire en ajoutant à une solution d'alun ordinaire chauffée à 30-40°, un peu de carbonate de potasse qui précipite tout le fer et un peu de sous-sulfate d'alumine; la solution filtrée dépose par refroidissement de l'alun cubique exempt de fer.

Jeannelaz⁽²⁾ a vérifié que la présence d'alumine libre dans la solution où cristallise l'alun produit des cristaux cubiques. Dans une étude de la cristallisation de l'alun dans divers réactifs, il a

(1) HASSENFRATZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (1), 50, p. 312, 1804.

(2) JEANNELAZ, *Bulletin Soc. Chimique* (nouvelle série), 43, p. 5, 1870.

montré que si l'alun qui cristallise appartient toujours au système cubique, le milieu exerce une action considérable sur la configuration des formes secondaires.

Ainsi, comme l'avait déjà montré Beudant ⁽¹⁾, puis Weber ⁽²⁾, l'alun qui cristallise dans une solution d'acide chlorhydrique et qui pourtant répond bien à la composition de l'alun, porte avec les faces de l'octaèdre, des facettes du dodécaèdre pentagonal. ($\frac{1}{2} b^2$ de la notation de Lévy).

Alun de potasse octaédrique. — Nous ne pouvons entrer dans le détail de la fabrication de l'alun. Tous les procédés reviennent à préparer une solution concentrée de sulfate d'aluminium que l'on additionne, suivant les indications de Vauquelin, d'une quantité convenable de sulfate de potassium et que l'on amène à cristallisation.

L'alun cristallise en octaèdres réguliers volumineux, souvent modifiés par les faces du cube, incolores. Par des dosages précis, M. de Boissieu ⁽³⁾ et MM. Lescœur et Mathurin ⁽⁴⁾ ont établi que, comme l'avait montré Vauquelin et comme personne n'en doutait, l'alun cristallisé contient 24 molécules d'eau et non 29, comme l'avait prétendu Maumené ⁽⁵⁾.

Sa saveur est douceâtre et astringente; il est plus soluble à chaud qu'à froid. D'après Poggiale ⁽⁶⁾, 100 grammes d'eau en dissolvent 3 gr. 90 à 0° et 357 gr. 48 à 100°. Sa solution est légèrement acide.

L'action de la chaleur sur l'alun de potasse produit une succession de phénomènes intéressants. Il fond d'abord vers 92°; la température s'élevant, il perd peu à peu ses 24 molécules d'eau de cristallisation en se boursoufflant considérablement et constitue, ainsi déshydraté, l'alun calciné, employé en médecine comme caustique et très lentement soluble dans l'eau, à la façon de beaucoup de sels calcinés. La température continuant à s'élever, il se dégage au rouge vif de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène et il reste un mélange d'alumine et de sulfate de potasse. Par une température plus élevée

(1) BEUDANT, *Traité de minéralogie*, 4, p. 100, 1850.

(2) WEBER, *Ann. de Poggendorff*, 109, p. 379, 1860.

(3) DE BOISSIEU, *Bulletin Soc. Chimique* (nouvelle série), 47, p. 494, 1887.

(4) LESCOEUR et MATHURIN, *Bulletin Soc. Chimique* (nouvelle série), 50, p. 55, 1888.

(5) MAUMENÉ, *Bulletin Soc. Chimique*, (2), 46, p. 231, 1886.

(6) POGGIALE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 8, p. 467, 1843.

encore, ce mélange se transforme en aluminat de potasse, qui est le produit final.

Alun d'ammoniaque $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4, \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 24\text{H}^2\text{O}$. — On le rencontre dans les terrains volcaniques en masses fibreuses avec octaèdres a^1 ; il est connu sous le nom de tschermigite. Cet alun se prépare comme l'alun de potasse par mélange d'une solution de sulfate d'alumine avec une solution de sulfate d'ammoniaque et cristallisation.

Il cristallise en octaèdres incolores et il est impossible de le distinguer à la vue de l'alun de potasse, dont il a toutes les propriétés et qu'il tend à remplacer dans les applications, en raison de son bas prix.

Sa solubilité est voisine de celle de l'alun de potasse. D'après Poggiale (*loc. cit.*), 100 grammes d'eau en dissolvent 5 gr. 22 à 0° et 421 gr. 90 à 100°.

Par la chaleur, il perd d'abord, vers 92°, son eau de cristallisation en se boursofflant comme l'alun de potasse; chauffé fortement, il laisse un résidu composé uniquement d'alumine.

Alun de soude $\text{Na}^2\text{SO}^4, \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 24\text{H}^2\text{O}$. — Il se trouve dans la nature et est alors connu sous le nom de mendozite. On le prépare dans les laboratoires en mélangeant des proportions convenables de sulfate d'aluminium et de sulfate de sodium et faisant cristalliser. On ne le prépare pas industriellement, parce que son extrême solubilité s'oppose à ce qu'on puisse l'isoler par cristallisation, des solutions très impures et très riches en fer, comme on le fait pour l'alun potassique.

Alun de rubidium $\text{Rb}^2\text{SO}^4, \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 24\text{H}^2\text{O}$. — Kirchoff et Bunsen⁽¹⁾, en combinant le sulfate de rubidium avec le sulfate d'aluminium, ont obtenu l'alun de rubidium, qui se dépose facilement en gros cristaux brillants et transparents qui sont des octaèdres réguliers.

Alun de cæsium $\text{Cs}^2\text{SO}^4, \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 24\text{H}^2\text{O}$. — Les mêmes savants ont préparé de la même façon l'alun de cæsium.

Alun de thallium $\text{Tl}^2\text{SO}^4, \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3, 24\text{H}^2\text{O}$. — Cet alun a été préparé par Lamy⁽²⁾ par union directe des sulfates d'aluminium et de thallium. Ses cristaux ont été mesurés par Pasteur qui a montré

(1) KIRCHOFF et BUNSEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **64**, p. 257, 1862.

(2) LAMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **67**, p. 385, 1865.

qu'ils étaient des octaèdres réguliers. Sa formule a été confirmée par Willm⁽¹⁾.

Aluns des amines organiques. — Reckenhuss⁽²⁾ a, le premier, préparé, par combinaison du sulfate de propylamine et du sulfate d'aluminium dissous et évaporation, un alun de propylamine. Un peu après et toujours par la même méthode, Titus von Alth⁽³⁾ a préparé l'alun de méthylamine, l'alun d'éthylamine et l'alun d'amylamine, tous octaédriques, et a démontré que les aluns des ammoniacques composées sont isomorphes entre eux et avec l'alun octaédrique.

La formule de l'alun d'éthylamine est : $(C^2H^5AzH^3)^2SO^4, Al^2(SO^4)^3, 24H^2O$.

Alun sélénié $K^2SeO^4, Al^2(SeO^4)^3, 24H^2O$ — Weber, qui a décrit ce corps, le préparait en divisant une solution d'acide sélénique en deux parties inégales, il neutralisait le premier quart par du carbonate de potasse et saturait les trois autres quarts par de l'hydrate d'alumine. En réunissant les solutions et soumettant le mélange à l'évaporation, il obtenait l'alun sélénié.

Complétant les travaux de Wohlwil⁽⁴⁾, Fabre⁽⁵⁾ a obtenu par combinaison du séléniat d'aluminium avec des séléniates alcalins, les aluns séléniés de potassium, de sodium, de cæsium, de rubidium, de thallium, d'ammonium, d'éthylamine, de diéthylamine, de triéthylamine, de méthylamine, de diméthylamine, de triméthylamine et de propylamine. Tous répondent à la formule générale $M^2SeO^4, Al^2(SeO^4)^3, 24H^2O$.

SULFATES DOUBLES D'ALUMINIUM NON CUBIQUES

Dans ce groupe de corps, on peut ranger le sulfate d'aluminium et de magnésium et le sulfate d'aluminium et de zinc qui ne sont pas cubiques et ne cristallisent pas avec 24 molécules d'eau.

(1) WILMM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), 5, p. 1, 1865.

(2) RECKENHUSS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 40, p. 255, 1854.

(3) VON ALTH, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 43, p. 117, 1855.

(4) WOHLWIL, *Ann. de Liebig*, 114, p. 191, 1860.

(5) FABRE, *Comptes rendus*, 105, p. 114, 1887.

AZOTATE D'ALUMINIUM. $\text{Al}^2(\text{AzO}^3)^6, 18\text{H}^2\text{O}$.

L'azotate d'aluminium est mentionné par Berzélius. Ordway⁽¹⁾ l'a préparé cristallisé en dissolvant dans l'acide nitrique l'alumine récemment précipitée et concentrant la solution. Il a établi que les cristaux contenaient 18 molécules d'eau, étaient des prismes rhomboïdaux et fondaient à 72°,8. Stillmann⁽²⁾ a confirmé cette composition et a obtenu le même azotate, en faisant cristalliser le produit de l'attaque de l'aluminium par l'acide azotique.

Ditte⁽³⁾, en déshydratant ce sel, puis le dissolvant à chaud dans l'acide azotique, a obtenu par refroidissement un hydrate cristallisé différent, de formule $\text{Al}^2(\text{AzO}^3)^6, 4\text{H}^2\text{O}$.

Enfin, d'après Ordway⁽¹⁾, l'azotate $\text{Al}^2(\text{AzO}^3)^6, 18\text{H}^2\text{O}$, chauffé à 100° pendant 36 heures, perd la moitié de son poids et se transforme en un sel basique $\text{Al}^2(\text{AzO}^3)^6, \text{Al}^2(\text{OH})^6$.

PHOSPHATES D'ALUMINIUM

La question des phosphates d'aluminium est assez complexe et il est difficile de ne pas s'y perdre, en raison de la diversité des formules et du nombre de travaux qui ont été produits. Il n'est pas inutile, avant de l'aborder, de donner les formules théoriques des phosphates d'aluminium. On aura :

Pour l'acide orthophosphorique :

L'orthophosphate monobasique $(\text{PO}^4\text{H}^1)^6\text{Al}^2 = \text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{H}^2\text{O}, 3\text{P}^2\text{O}^5$.

L'orthophosphate dibasique $(\text{PO}^4\text{H})^6\text{Al}^4 = 2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}, 3\text{P}^2\text{O}^5$.

L'orthophosphate tribasique ou neutre $(\text{PO}^4)^6\text{Al}^6 = 3\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{P}^2\text{O}^5$.

Pour l'acide pyrophosphorique :

Le pyrophosphate acide $(\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^2)^3\text{Al}^2 = \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}, \text{P}^2\text{O}^5$.

Le pyrophosphate neutre $(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Al}^4 = 2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{P}^2\text{O}^5$.

Pour l'acide métaphosphorique :

Le métaphosphate $(\text{PO}^3)^6\text{Al}^2 = \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{P}^2\text{O}^5$.

(1) ORDWAY, *Silliman. Amer. Journ.* (2), **27**, p. 14.

(2) STILLMANN, *Journ. of the Chem. Soc. London*, **19**, p. 711, 1897.

(3) DITTE, *Comptes rendus*, **89**, p. 641, 1879.

(4) ORDWAY, *Jahresberichte der Chemie*, **44**, p. 114, 1858.

Orthophosphate neutre d'aluminium anhydre, $5\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{P}^2\text{O}^5$ ou $(\text{PO}^4)^6\text{Al}^6$. — Pour obtenir cet orthophosphate, que l'on peut écrire plus simplement $(\text{PO}^4)^2\text{Al}^2$ et que l'on nomme aussi phosphate trialuminique, M. de Schulten ⁽¹⁾ ajoute à une solution concentrée d'aluminate de sodium, de l'acide phosphorique jusqu'à ce que le mélange soit fortement acide; il chauffe ensuite ce mélange pendant quelques heures en tube scellé à 250°. Il se forme un abondant dépôt de petits prismes hexagonaux portant des pointements: si l'on a employé un excès suffisant d'acide phosphorique, ces cristaux ne sont souillés par aucune impureté.

Orthophosphate neutre d'aluminium hydraté, $5\text{Al}^2\text{O}^3, 5\text{P}^2\text{O}^5 + 12\text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{PO}^4)^6\text{Al}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$. — Rammelsberg ⁽²⁾ a obtenu sous forme de précipité gélatineux un orthophosphate hydraté, en traitant une solution d'alun par du phosphate de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Il admet une teneur en eau de 9 molécules, si le corps est desséché à l'air, et de 6 molécules, s'il est desséché sur l'acide sulfurique. Millot ⁽³⁾ a obtenu un hydrate contenant de 2 à 6 molécules d'eau.

Erlenmeyer ⁽⁴⁾ a obtenu un hydrate mieux défini de formule $(\text{PO}^4)^6\text{Al}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$ que l'on peut écrire $(\text{PO}^4)^2\text{Al}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. Pour sa préparation, il se base sur ce que la solution de phosphate mono-aluminique est décomposée à l'ébullition en acide phosphorique et phosphate trialuminique. Il chauffe donc pendant quatre heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, une partie de phosphate mono-aluminique avec 20 parties d'eau, puis filtre à chaud. Le précipité recueilli est lavé à l'eau bouillante.

Orthophosphate acide d'aluminium, $\text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{H}^2\text{O}, 5\text{P}^2\text{O}^5$ ou $(\text{PO}^4\text{H}^2)^6\text{Al}^2$. — Ce sel, que l'on nomme aussi phosphate mono-aluminique, a été obtenu cristallisé par Erlenmeyer (*loc. cit.*). Il prépare une solution de phosphate trialuminique dans l'acide phosphorique, dans la proportion de 11 molécules d'acide phosphorique pour une d'alumine, et abandonne cette dissolution dans un exsiccateur à acide sulfurique. Il se dépose bientôt des cristaux blancs brillants qu'il essore à la trompe, lave à l'éther anhydre et dessèche dans un courant d'air sec. Il répond à la formule $(\text{PO}^4\text{H}^2)^6\text{Al}^2$.

(1) DE SCHULTEN, *Comptes rendus*, **98**, p. 1585, 1884.

(2) RAMMELSBURG, *Journ. praktische Chem.*, **89**, p. 116, 1865.

(3) MILLOT, *Comptes rendus*, **82**, p. 89, 1879.

(4) ERLLENMEYER, *Ann. de Liebig*, **194**, p. 196, 1878.

Pyrophosphate d'aluminium anhydre, $2\text{Al}^3\text{O}^5, 5\text{P}^2\text{O}^3$ ou $\text{Al}^4(\text{P}^2\text{O}^7)^5$.

— Dans un travail très remarquable, MM. Hautefeuille et Margottet ⁽¹⁾ ont établi les propriétés dissolvantes d'un certain nombre de sels fondus et montré quels avantages on pouvait en tirer pour la cristallisation des substances minérales. Pour obtenir la cristallisation des phosphates, ils ont employé comme dissolvants l'acide métaphosphorique fondu, le phosphate tribasique d'argent ou un mélange de ces deux sels.

Ils ont obtenu, par ce procédé, le pyrophosphate $2\text{Al}^3\text{O}^5, 5\text{P}^2\text{O}^3$ en octaèdres aigus semblant dériver d'un prisme clinorhombique et un autre pyrophosphate en cristaux clinorhombiques, pour lequel ils donnent la formule $\text{Al}^2\text{O}^5, 2\text{P}^2\text{O}^3$, qui ne rentre pas dans celles que l'on peut prévoir théoriquement.

Métaphosphate d'aluminium anhydre $\text{Al}^2\text{O}^5, 5\text{P}^2\text{O}^3$ ou $\text{Al}^2(\text{P}^2\text{O}^5)^6$.

— Ce métaphosphate a été obtenu, au cours du même travail, par MM. Hautefeuille et Margottet, en chauffant de l'alumine avec de l'acide métaphosphorique fondu additionné d'un peu de phosphate tribasique d'argent; il se présente en cristaux incolores et transparents dont la forme dominante est une combinaison du cube avec l'octaèdre ou avec un trioctaèdre.

D'autre part, les mêmes savants ⁽²⁾ ont montré que l'acide phosphorique trihydraté peut dissoudre huit pour cent d'alumine et que la solution chauffée laisse déposer, de 100° à 200° , des cristaux de divers métaphosphates d'aluminium hydratés et, au-dessus de 200° , des cristaux de métaphosphate anhydre, avec des formes différentes suivant la température à laquelle s'effectue le dépôt, bien que dérivant toutes du système cubique. Vers 200° , ce sont des tétraèdres à arêtes courbes; vers 250° , des octaèdres; vers le rouge, des cubes non modifiés, mais souvent mâclés. Tous ces cristaux ont pour formule $\text{Al}^2\text{O}^5, 5\text{P}^2\text{O}^3$.

Métaphosphate d'aluminium hydraté. $\text{Al}^2\text{O}^5, 5\text{P}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Nous avons dit que la solution d'alumine dans l'acide phosphorique trihydraté dépose, lorsqu'on la chauffe au-dessous de 200° , des cristaux hydratés de métaphosphate d'aluminium.

Si on la maintient à 100° elle laisse déposer, au bout de 2 à 5 heures, des cristaux que l'on peut débarrasser d'acide phosphorique, en les

⁽¹⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *Comptes rendus*, 96, p. 849, 1885; *Comptes rendus*, 96, p. 1162, 1885.

⁽²⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *Comptes rendus*, 106, p. 155, 1888.

abandonnant sur une assiette de porcelaine dégourdie. Ces cristaux, prismatiques, ont pour formule $\text{Al}^2\text{O}^5, 3\text{P}^2\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Al}^2(\text{P O}^5)^6 + 6\text{H}^2\text{O}$.

Si la solution est portée rapidement à une température comprise entre 150 et 200° et maintenue à cette température, les cristaux obtenus sont de longues aiguilles de formule $\text{Al}^2\text{O}^5, 4\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O}$.

Dans le travail de Hautefeuille et Margottet, très remarquable au point de vue de la cristallisation, il règne quelque confusion au sujet des formules des corps obtenus et de la classe dans laquelle on doit les ranger. Ainsi, le composé $\text{Al}^2\text{O}^5, 5\text{P}^2\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$ a la même formule brute que l'orthophosphate d'aluminium monobasique et l'on se demande, étant donné qu'il s'est produit dans une solution d'acide orthophosphorique, s'il n'est pas un orthophosphate.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE V

Aluminium métallique. — Historique.

HISTORIQUE

Avant Davy, on ne soupçonnait pas l'existence des métaux dans les alcalis et les terres. Quand Davy eut retiré de la potasse et de la soude, par l'action du courant électrique, le potassium et le sodium, les idées se modifièrent.

« Entre toutes les substances terreuses, dit-il ⁽¹⁾, la baryte et la strontiane sont celles qui ont les rapports les plus marqués avec les alcalis fixes. Mais cette ressemblance ne s'arrête pas à elles, on peut la poursuivre dans la chaux, la magnésie, la glucine, l'alumine et la silice. Et par l'action de très fortes batteries et dans des circonstances favorables, il y a tout lieu d'espérer que même ces corps si réfractaires céderont leurs éléments à cette nouvelle méthode d'analyse qui emploie l'attraction et la répulsion électrique. »

Cependant, Davy ne réussit pas à isoler l'aluminium.

OErsted, après avoir découvert le chlorure d'aluminium, attira dès 1824 l'attention sur la possibilité d'obtenir l'aluminium métallique en traitant le chlorure par un métal alcalin.

Wohler a eu la gloire de mettre sur pied l'idée d'OErsted, de la réaliser et d'obtenir le premier de l'aluminium métallique. Il faut bien dire toutefois que l'aluminium qu'il obtenait était formé de petits

(1) DAVY. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (1), 68, 205, 1808.

grains, dont les plus gros ne dépassaient pas la grosseur d'une tête d'épingle et qu'il ne réussissait pas à souder les uns aux autres. Primitivement, il chauffait un petit morceau de chlorure d'aluminium avec du potassium dans un creuset de platine. Plus tard, il remplaça le creuset de platine par un creuset de porcelaine.

Il décrit ainsi l'opération⁽¹⁾. « On met au fond d'un creuset quelques morceaux de potassium pur, bien débarrassé de naphthé adhérent, et, par-dessus, un volume à peu près égal de chlorure d'aluminium. On recouvre le creuset de son couvercle et on le chauffe sur la flamme à esprit-de-vin, d'abord doucement pour éviter sa rupture par le développement intérieur de la chaleur, ensuite plus fortement jusqu'à ce que cette dernière soit dissipée. La plus grande quantité de potassium que j'aie employée en une fois est de dix petites boules de la grosseur d'un pois. Dans un creuset de Hesse, on peut se risquer à opérer sur de plus grandes quantités. Quant à la proportion des deux substances, on doit prendre assez de potassium pour que la masse réduite soit alcaline et assez de chlorure d'aluminium, pour qu'il s'en volatilise au moment de la réduction. La masse réduite est bien fondue et d'un gris noir. Après avoir laissé entièrement refroidir le creuset, on le plonge dans un grand vase rempli d'eau ; la masse saline se dissout avec un faible dégagement de gaz hydrogène d'une odeur désagréable et il se précipite une poussière grise, qui examinée de près, particulièrement au soleil, paraît composée de petites paillettes métalliques. Après que cette poudre s'est déposée, on décante le liquide et on la jette sur un filtre où on la lave avec de l'eau froide et on la dessèche. C'est l'aluminium. »

C'est sur cette matière, d'ailleurs impure, que Wohler a déterminé les propriétés de l'aluminium avec une exactitude très grande. Quelques points seulement ont été corrigés plus tard par Deville.

En 1855, Sainte-Claire Deville reprit l'étude de l'aluminium. Il commença par la traiter, au point de vue de la chimie pure. En faisant agir le chlorure d'aluminium sur le sodium, il obtint de l'aluminium, non plus en grains isolés, mais en culots volumineux. Il trouva un procédé pour purifier l'aluminium ainsi obtenu et décrivit toutes les propriétés de l'aluminium pur, avec une perfection absolue. Son grand mérite, on ne saurait trop le proclamer, est donc d'avoir

(1) WOHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, **37**, p. 75, 1828.

obtenu l'aluminium pur sous forme de masses métalliques et d'en avoir fixé définitivement les propriétés.

Il traita ensuite la question au point de vue industriel. Guidé par les travaux de Bunsen, qui venait de préparer le magnésium par l'électrolyse du chlorure de magnésium fondu, il montra que l'on peut obtenir l'aluminium en électrolysant le chlorure double d'aluminium et de sodium fondu, corps qui, étant fusible à 185° et n'étant pas volatil à cette température, remplit toutes les conditions désirables.

L'appareil qu'il employait était formé d'un creuset en porcelaine verni que, par précaution, on introduisait dans un creuset de terre plus grand. Le tout était surmonté d'un couvercle de creuset percé d'une fente, pour laisser passer une lame de platine large et épaisse qui servait d'électrode négative et d'un large trou, dans lequel on introduisait à frottement un vase poreux bien sec. On y mettait un cylindre de charbon de cornue qui servait d'électrode positive. Sous l'influence du courant produit par quelques éléments, deux à la rigueur, l'aluminium se déposait avec du sel marin sur la lame de platine, tandis que le chlore, avec du chlorure d'aluminium, se dégageait dans le vase poreux. On retirait de temps à autre l'électrode négative, la laissait refroidir et en détachait la masse saline adhérente. Celle-ci était fondue dans un creuset de porcelaine. On reprenait par l'eau et obtenait de l'aluminium, sous forme d'une poudre grise que l'on réunissait ensuite par fusion en un culot.

Ainsi, Sainte Claire Deville a montré la possibilité d'obtenir l'aluminium par électrolyse; mais les industries électriques et l'électrochimie n'étaient pas créées à cette époque et Deville, effrayé sans doute par les difficultés que devait présenter l'application d'un procédé électrolytique, en revint aux procédés purement chimiques.

En 1856, grâce à l'appui moral et financier de Napoléon III, il put étudier la fabrication de l'aluminium à l'usine de produits chimiques de Javel. La fabrication comprenait trois opérations : la préparation du chlorure d'aluminium, la préparation du sodium et la préparation de l'aluminium. Il s'attacha à préparer en grand et à bon marché le chlorure d'aluminium et le sodium et y réussit pleinement; quant à la fabrication de l'aluminium, il n'eut pas le temps de la perfectionner autant à Javel. L'aluminium y était produit par le passage des vapeurs de chlorure d'aluminium sur le sodium placé dans trois grandes nacelles successives.

Presque aussitôt, Deville fait faire un nouveau progrès considérable à la fabrication, en remplaçant le chlorure d'aluminium par le chlorure double d'aluminium et de sodium, composé d'un manie- ment et d'une préparation beaucoup plus faciles. Il observe que le sodium, en agissant sur le chlorure double d'aluminium et de sodium, produit de l'aluminium en quantité théorique, mais sous la forme de globules ténus ne se soudant pas; il attribue cet état de l'aluminium à ce que le chlorure double est un mauvais fondant de l'aluminium et essaie de corriger ce défaut, en introduisant un dissolvant de l'alumine dans les scories salines, qui accompagnent l'aluminium au moment de sa formation. Le fondant que Sainte-Claire Deville adopte est la cryolithe. En possession de ce fondant, il n'opère plus dans des nacelles, mais dans des creusets, et obtient directement des culots métalliques, en sorte que la fabrication au creuset et au four à réverbère est créée⁽¹⁾.

Ainsi, en chauffant au creuset un mélange de

Chlor. double d'aluminium et de sodium . . .	400 grammes
Sel marin	200 —
Cryolithe	200 —
Sodium De 75 à	80 —

brassant au moment où le creuset atteint la température de fusion de l'argent et coulant, il obtenait 22 grammes d'aluminium en un seul culot et 5 grammes de grenailles, rendement presque théorique.

En 1856, Deville associé à Debray, Morin et Rousseau, établit dans l'usine de M. Rousseau, à la Glacière, ses procédés.

Sainte-Claire Deville avait pu exposer à la première exposition de Paris, en 1855, un lingot d'aluminium sous la mention de *barreau de métal blanc d'argent, retiré de l'argile*. Presque à la même époque, en 1855 également, Rose⁽²⁾ préparait de l'aluminium en faisant réagir le sodium sur la cryolithe et le Dr Percy présentait à la Société Royale de Londres un échantillon d'aluminium, préparé par cette méthode.

Dans le procédé de Rose, la cryolithe finement pulvérisée était introduite par couches, avec des plaques de sodium, dans un petit creuset de fer, haut de 46 millimètres et large de 40 millimètres à la

(1) DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 43, p. 1, 1855; *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 46, p. 415, 1856.

(2) ROSE, *Ann. de Poggendorff*, 94, p. 152, 1855; *Ann. de Chim. et de Physique*, (3), 45, p. 369, 1855.

partie supérieure. Le mélange, bien tassé, était recouvert de chlorure de potassium employé comme fondant et en poids égal à celui de la cryolithe. Le creuset était fortement chauffé et la masse, détachée après refroidissement et épuisée par l'eau, abandonnait des globules métalliques que l'on décapait par l'acide nitrique et fondait dans le chlorure double d'aluminium et de sodium. Le rendement était très mauvais.

A cette époque s'arrêtent, il ne faut pas craindre de le dire, les recherches d'ordre purement scientifique sur la préparation de l'aluminium. Il n'est pas difficile de voir que la méthode de Sainte-Claire Deville, exploitée par les procédés de la grande industrie, donne naissance au procédé Castner, tellement semblable au procédé Deville que son auteur a dû le nommer procédé Deville-Castner; que le procédé Rose devient, avec quelques modifications, le procédé Netto; que le procédé électrique de Sainte-Claire Deville est l'origine des nombreuses méthodes électrométallurgiques, qui produisent actuellement l'aluminium.

L'étude de ces procédés électrométallurgiques est d'ailleurs décevante. On ne les connaît, en général, que par la lecture de brevets rédigés dans un style spécial et fort obscur. Pour plusieurs, il est difficile de décider si l'aluminium est produit par l'électrolyse ou par l'action réductrice du charbon des électrodes sur l'alumine, à la température de l'arc électrique. Enfin, en dehors de ceux de Hall et de Minet, les travaux vraiment scientifiques sur ce sujet font défaut.

Le prix de l'aluminium, fabriqué dans l'usine de la Glacière en 1856, était de 500 francs le kilo. La fabrication d'après le procédé de Sainte-Claire Deville, ayant été continuée avec quelques perfectionnements à l'usine de Salindres (Gard), le prix était encore voisin de 100 francs en 1889.

Grâce aux perfectionnements apportés à la fabrication par Castner, en 1889, le prix de l'aluminium tombe à 30 francs. Dès 1885, les procédés électrolytiques entrent en scène. Cowles obtient du bronze d'aluminium, en traitant au four électrique de l'alumine en présence du cuivre et du charbon; Minet donne ses premiers procédés. En 1886, Hall prépare de l'aluminium par électrolyse d'un bain de fluorure et Héroult obtient des alliages, en partant de l'alumine fondue. Ces divers procédés perfectionnés ont conduit à la production industrielle de l'aluminium, au prix de 5 francs environ le kilo.

L'aluminium industriel est rarement pur; il renferme généralement du sodium, du fer, du cuivre, du silicium, de l'azote, du carbone, etc. La présence de ces impuretés en modifie singulièrement les propriétés, surtout celle du sodium, et on doit attribuer les divergences d'opinion qui se sont produites entre les chimistes, au sujet des qualités de l'aluminium, à ce qu'ils ont fait porter leurs essais sur des échantillons diversement impurs. Nous pensons donc qu'il est du plus grand intérêt de traiter de l'aluminium pur avant de parler de l'aluminium industriel.

CHAPITRE VI

Aluminium au point de vue de la chimie pure.

PRÉPARATION DE L'ALUMINIUM PUR

On ne peut préparer l'aluminium pur que sur de petites quantités et en partant de matières pures. Le procédé suivant est dû à Sainte-Claire Deville⁽¹⁾.

On prend un gros tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ; on y introduit 200 à 500 grammes de chlorure d'aluminium pur, qu'on isole entre deux tampons d'amiante. Par une des extrémités de ce tube, on fait arriver de l'hydrogène pur, bien purgé d'air et sec. On chauffe légèrement, dans le courant de gaz, le chlorure d'aluminium afin de chasser l'acide chlorhydrique, et, s'il y avait lieu, les chlorures de soufre et de silicium dont le chlorure est imprégné. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de porcelaine aussi grandes que possible, contenant chacune quelques grammes de sodium, préalablement écrasé entre deux feuilles de papier à filtrer bien sec. Le tube étant plein d'hydrogène, on fond le sodium et on chauffe le chlorure d'aluminium, qui distille et se décompose au contact du sodium avec une incandescence que l'on modère très bien, au point de la rendre nulle, si l'on veut. L'opération est terminée quand tout le sodium a disparu et que le chlorure de sodium formé a absorbé assez de chlorure d'aluminium, pour en être saturé.



Alors, l'aluminium baigne dans le chlorure d'aluminium et de sodium, composé très fusible et volatil. On extrait les nacelles du

⁽¹⁾ DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 43, p. 24, 1855.

tube de verre, on en fait entrer le contenu tout entier dans des nacelles de charbon de cornue, qu'on a préalablement chauffées dans du chlore sec, pour les débarrasser de toute matière siliceuse ou ferrugineuse. On les introduit dans un gros tube de porcelaine muni d'une allonge et traversé par un courant d'hydrogène sec et exempt d'air; on chauffe au rouge vif. Le chlorure d'aluminium et de sodium distille sans décomposition; on le recueille dans l'allonge et on trouve, après l'opération, dans chaque nacelle, tout l'aluminium rassemblé en un ou deux petits culots au plus. Les nacelles doivent être entièrement dépouillées de chlorure d'aluminium et de sodium et même de chlorure de sodium, quand on les retire du tube de porcelaine. On réunit les culots d'aluminium dans un petit creuset de terre qu'on chauffe aussi faiblement que possible, de manière cependant à fondre le métal et on l'écrase avec une petite baguette de terre ou un tuyau de pipe. Le métal se rassemble et on le coule dans une lingotière de fonte bien propre.

D'après Sainte-Claire Deville, l'aluminium ainsi obtenu est extrêmement pur et il doit en être ainsi, si les matières premières étaient pures.

Le sodium ne saurait exister dans l'aluminium ainsi produit, si le chlorure d'aluminium a été employé en excès. En effet, Deville a montré que l'on débarrasse l'aluminium de sodium, en le plaçant dans un tube porté au rouge et parcouru par un courant d'hydrogène et faisant passer sur le métal de la vapeur de chlorure d'aluminium. On voit distiller du chlorure double d'aluminium et de sodium et il reste un métal bien fondu, absolument dénué de sodium.

Il est difficile, même à l'heure actuelle, de se faire une opinion sur les propriétés physiques et chimiques de l'aluminium. Les contradictions abondent dans la littérature scientifique. Cela tient, sans doute, à ce que l'aluminium pur et l'aluminium commercial n'ont pas les mêmes propriétés, comme l'avait déjà fait remarquer Deville; mais surtout à ce que les affinités de l'aluminium ne sont pas les mêmes, quand il est en masses compactes, en lingots ou en lames épaisses et lorsqu'il est à l'état pulvérulent; dans ce dernier cas, elles sont beaucoup plus développées.

Nous croyons donc indispensable de présenter les propriétés de l'aluminium en trois fois. Nous donnerons d'abord les propriétés physiques et chimiques de l'aluminium pur en lingots ou en lames :

ce sont celles qui ont été fixées par Sainte-Claire Deville⁽¹⁾; elles ne sont pas controversées. Nous donnerons ensuite les propriétés chimiques de l'aluminium pur pulvérisé. Enfin, lorsque nous traiterons des applications du métal, nous aurons l'occasion de traiter des propriétés pratiques de l'aluminium commercial.

PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINIUM PUR EN LAMES, EN LINGOTS OU EN MASSES FONDUES

L'aluminium est un métal d'un blanc tirant légèrement sur le bleu. Il peut être poli et bruni facilement; d'après Sainte-Claire Deville, il faut employer, entre le métal et la poudre à polir ou la pierre à brunir, un mélange d'acide stéarique et d'essence de térébenthine et finir avec l'essence de térébenthine pure. Il peut prendre un beau mat, qui se conserve indéfiniment à l'air; on l'obtient en plongeant un instant les objets dans de la soude caustique très diluée, lavant à grande eau et laissant digérer dans l'acide nitrique fort.

Il manifeste une sonorité très grande; un lingot, suspendu à un fil fin et frappé d'un coup sec, rend le son d'une cloche de métal.

L'aluminium se forge, à chaud comme à froid, avec perfection. Il peut être laminé et réduit par battage en feuilles aussi minces que les feuilles d'or pour la dorure. Pendant le laminage, il doit être recuit au rouge très sombre; la température est convenable lorsque la trace noire laissée par une goutte d'huile qu'on dépose sur la lame et qui s'y carbonise a complètement disparu. Il se comporte bien à la filière et peut être étiré en fils assez fins pour servir en passementerie, à la condition de le recuire au cours de l'opération.

Le tableau suivant, emprunté à Minet⁽²⁾, montre que sa limite d'élasticité et sa résistance à la traction varient considérablement suivant qu'on considère le métal coulé ou le métal travaillé.

	Limite d'élasticité en kilogrammes par millimètre carré de section.	Résistance à la rupture en kilogr. par mill. carré de section.	Contraction %
Métal coulé	4,25 kg.	10,60 kg.	15
— laminé	8,40 —	17,00 —	35
— étiré	11,50 —	20 40 —	60
— en barres . . .	10,00 —	20,00 —	40

⁽¹⁾ DEVILLE, *L'aluminium*, Paris, Mallet-Bachelier, 1859.

⁽²⁾ MINET, *L'aluminium*, Paris, Bernard Tignol, p. 241.

La densité de l'aluminium est 2,56; par l'action du laminoir, cette densité s'accroît jusqu'à devenir égale à 2,67.

Sa conductibilité pour la chaleur est très grande et comparable à celle de l'argent. Dans une expérience approximative, Faraday l'avait trouvée supérieure à celle de l'argent; Calvert et Johnson⁽¹⁾ l'ont trouvée égale à 665, la conductibilité de l'argent étant représentée par 1000. La conductibilité électrique est très grande. D'après Siemens, si l'on prend la conductibilité du mercure à 0° comme unité, elle est égale à 31,726.

La chaleur spécifique est de 0,21214 entre 15° et 95°, d'après Regnault⁽²⁾. Elle est supérieure à celle de tous les métaux usuels. Les vases en aluminium s'échauffent et se refroidissent donc très lentement.

L'aluminium prend un état pâteux vers 550° et peut, à cet état, se souder à lui-même par martelage. Il fond à 650°, d'après les déterminations de M. Henri Gautier⁽³⁾.

L'aluminium est fixe aux températures des fours industriels: il se volatilise au four électrique.

En raison de sa chaleur spécifique considérable, il est extrêmement lent à fondre; on le fond à sec, c'est-à-dire sans fondant, dans un creuset brasqué à la magnésie. Dans ces conditions, c'est-à-dire sans fondant, les portions fondues provenant des divers fragments solides se soudent mal entre elles; il faut aider leur réunion en comprimant la masse avec une barre cylindrique de fonte. On écume ensuite la surface du bain et on coule.

Quant à sa forme cristalline, Deville la considère comme appartenant au système cubique. En effet, sur des échantillons d'aluminium préparé par la pile, il a observé des octaèdres complets dont la mesure était impossible, mais dont les angles paraissaient égaux.

Le poids atomique de l'aluminium est 27,1.

L'aluminium se combine aux halogènes avec chaleur et lumière en fournissant des composés de formule Al^2X^6 . Par le fluor, il est attaqué superficiellement à froid, très énergiquement à chaud. MM. H. Gautier et Charpy⁽⁴⁾, dans une étude comparative de l'action

(1) CALVERT et JOHNSON, *Philos. Magazine*, (4), **10**, 240, 1855.

(2) REGNAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), **46**, p. 266, 1856.

(3) H. GAUTIER, *Comptes rendus*, **123**, p. 109, 1896.

(4) H. GAUTIER et CHARPY, *Comptes rendus*, **113**, p. 597, 1891.

du chlore et du brome sur les métaux, ont montré qu'il ne s'altère pas dans le chlore liquéfié maintenu à son point d'ébullition, mais que la réaction commence à -20° ; à cette température, le métal s'enflamme en faisant éclater le tube. Mis au contact du brome sec, l'aluminium s'échauffe peu à peu, s'enflamme et continue à brûler, en se déplaçant à la surface du liquide, comme un morceau d'amadou. Il se combine à l'iode à température peu élevée.

Nous avons vu que ces propriétés ont été mises à profit pour la préparation des chlorure, bromure et iodure d'aluminium.

Lorsqu'on fait agir sur l'aluminium de l'eau bromée ou de l'iode en présence de l'eau, on observe un dégagement régulier d'hydrogène et, au bout d'un certain temps, un dépôt d'oxybromure ou d'oxyiodure.

L'air, sec ou humide, est absolument sans action sur l'aluminium pur. Pour la température ordinaire, ce fait est rendu incontestable par des observations faites par Sainte-Claire Deville et établissant que des objets en aluminium pur, tels que des fléaux de balance, n'ont changé d'aspect ni de poids en plusieurs années; pour les températures élevées, il résulte aussi des observations de Deville qui affirme que l'action de l'air est nulle à la température la plus élevée que l'on puisse atteindre dans un fourneau de coupelle et à peine appréciable à la température de fusion du platine. D'ailleurs, Péligot a pu coupler, avec du plomb, de l'aluminium impur et obtenir des boutons très malléables.

Certaines impuretés, surtout le silicium, rendent l'aluminium oxydable et Sainte-Claire Deville a montré qu'un même fragment d'aluminium qui ne s'oxydait pas dans la flamme du chalumeau, transporté sur de la poudre de verre et chauffé avec le même chalumeau, brûlait avec vivacité. Il y a formation de silicium qui se mélange à l'aluminium, puis combustion de l'aluminium impur avec formation de silicate d'alumine.

L'aluminium en lame maintenu dans la vapeur de soufre (440°) ne s'y combine pas; il s'y combine à température plus élevée. Il se comporte de même vis-à-vis du sélénium et du tellure.

L'eau est sans action sur l'aluminium métallique pur, à la température ordinaire, à 100° et au rouge sombre. Sainte-Claire Deville a en effet constaté qu'un fil fin d'aluminium, pesant 0 gr. 1498, plongé dans l'eau bouillante pendant 30 minutes, n'avait pas été terni et n'avait pas varié de poids. Le même fil, introduit dans un tube de

verre traversé par un courant de vapeur d'eau et porté au rouge sombre, n'éprouvait, après plusieurs heures, aucune modification de poids ni d'aspect. Au rouge blanc, l'action de la vapeur d'eau se manifeste d'une façon peu sensible, par la formation d'un peu d'alumine.

L'hydrogène sulfuré n'a aucune action sur l'aluminium. On peut faire évaporer, sur une lame d'aluminium, du sulfhydrate d'ammoniaque, qui ne laisse sur le métal qu'un dépôt de soufre, que la moindre chaleur fait disparaître.

L'acide sulfurique n'exerce pas d'action sur l'aluminium. L'acide azotique, qu'il soit faible ou concentré, n'agit pas sur lui à la température ordinaire : l'acide azotique bouillant le dissout, mais l'attaque cesse dès qu'on refroidit la liqueur.

Le véritable dissolvant de l'aluminium est l'acide chlorhydrique. A toute température, il dissout ce métal ; cependant l'attaque est lente, quand l'aluminium est très pur. L'acide chlorhydrique gazeux, dès les basses températures, attaque l'aluminium et le transforme en chlorure anhydre.

Les solutions de potasse et de soude agissent énergiquement sur l'aluminium et le transforment en aluminat de potassium ou de sodium, avec dégagement d'hydrogène.

L'aluminium peut être fondu dans le nitrate de potasse, sans éprouver d'altération. Toutefois, lorsque, par suite de la décomposition du nitre par la chaleur, il s'est produit une certaine quantité de potasse libre, le métal se combine à la potasse formée pour donner de l'aluminat.

Ces faits établissent la grande inaltérabilité de l'aluminium considéré comme métal usuel, c'est-à-dire employé sous forme de lames ou d'objets façonnés d'une certaine épaisseur.

PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINIUM PUR EN LIMAILLE OU EN POUDRE

Les propriétés, qui viennent d'être indiquées et qui sont l'expression de la vérité, sembleraient donc établir que l'aluminium est un métal doué d'une activité chimique très faible. Cependant, Thomsen a établi que la chaleur de formation de l'alumine correspond à 391 cal., 6, soit 131 calories par 16 grammes d'oxygène. Cette chaleur

de formation considérable devrait faire classer l'aluminium parmi les métaux les plus altérables et les plus susceptibles d'entrer en réaction et l'aluminium, quand on le chauffe avec un oxyde dont la formation dégage moins de chaleur, devrait en mettre le métal en liberté.

L'anomalie apparente entre les faits jusqu'ici relatés et la théorie n'existe plus à l'heure actuelle. L'aluminium en masses compactes jouit d'une inactivité remarquable; l'aluminium divisé jouit d'une activité chimique très grande; sous cette forme, il agit comme un réducteur puissant.

M. Matignon⁽¹⁾ explique, ainsi qu'il suit, les différences de propriétés que l'on constate entre le métal compact et sa poudre.

Quand on chauffe un fil d'aluminium dans un bec de gaz, la surface du fil se transforme en alumine qui forme une poche cylindrique continue; l'aluminium fondu se trouve ainsi séparé de l'oxygène de l'air et la combustion du fil ne se produit pas. D'ailleurs, la résistance de cette enveloppe est suffisante pour supporter le métal fondu qui ne coule pas, pourvu toutefois que le diamètre du fil ne soit pas trop grand. L'aluminium semble donc inoxydable par l'air.

De même, si l'on chauffe des lingots ou même un seul morceau d'aluminium au milieu d'un oxyde à réduire, l'aluminium s'oxyde superficiellement et s'entoure ainsi d'une croûte d'alumine, sans solution de continuité, qui forme un sac dans lequel se trouve isolé l'aluminium. La couche d'alumine est d'ailleurs assez résistante pour ne pas se briser, surtout si elle est noyée de tous côtés.

On multipliera les chances de contact en augmentant la surface libre de l'aluminium, c'est-à-dire en prenant de l'aluminium en parcelles aussi fines que possible, en poudre ou en fine limaille. Dès qu'une cause quelconque viendra rompre la couche d'alumine en un point, le contact entre l'oxyde et le métal fondu venant à s'établir, il se produira sur ce point une réaction d'autant plus vive, que les produits seront surchauffés et la réaction ainsi amorcée se propagera dans toute la masse.

C'est le principe de la métallurgie à base d'aluminium et de l'aluminothermie.

On remarquera que, pour que l'aluminium jouisse de l'activité chimique que lui assignent les données thermiques, il faut deux

⁽¹⁾ MATIGNON, *Revue génér. des Sciences*, **14**, p. 1075, 1905.

conditions : qu'il soit très divisé et que les produits réagissants soient surchauffés.

Degousse avait montré, en 1860, que les feuilles d'aluminium battu, c'est-à-dire d'une minceur excessive, brûlent à l'air. M. Matignon ⁽¹⁾ a montré que l'aluminium en poudre peut être enflammé, si on le place sur une petite coupelle et le chauffe avec une lampe d'émailleur. La combustion une fois commencée sur un point se propage d'elle-même dans toute la masse, que l'on opère dans l'air ou dans l'oxygène.

Si on plonge la poudre, ainsi enflammée en un point, dans la vapeur d'eau, c'est-à-dire dans un ballon où on maintient en ébullition une petite quantité d'eau, la combustion se poursuit, très vive, et il est possible, si l'ébullition de l'eau est bien régulière, de voir en même temps, à l'orifice du ballon, la combustion de l'hydrogène produit.

La combustion de l'aluminium pulvérisé, commencée sur un point, se poursuit dans l'oxyde de carbone et dans le gaz carbonique. Elle a lieu également dans les oxydes azoteux et azotique, dans la vapeur de peroxyde d'azote et dans le mélange de vapeurs nitreuses, produit par l'ébullition de l'acide azotique. Enfin, elle se poursuit également dans l'anhydride sulfureux et le sulfure de carbone. Les deux éléments de l'anhydride sulfureux sont absorbés et il se forme de l'alumine et du sulfure d'aluminium; avec le sulfure de carbone, il y a formation de charbon et de sulfure d'aluminium.

De son côté, Franck ⁽²⁾ a montré que l'aluminium en poudre réduit au rouge l'anhydride carbonique, suivant l'équation :



l'oxyde de carbone suivant l'équation :



et les carbonates alcalins, en donnant un aluminat, du carbone et le métal alcalin,



Dès 1896, Moissan ⁽³⁾ utilisait les propriétés réductrices énergiques de la poudre d'aluminium. Il maintenait, au fond d'un creuset de

⁽¹⁾ MATIGNON, *Comptes rendus*, **130**, p. 1590, 1900.

⁽²⁾ FRANCK, *Bulletin Soc. Chimique*, (5), **41**, p. 459, 1894.

⁽³⁾ MOISSAN, *Comptes rendus*, **122**, p. 1301, 1896.

terre, de l'aluminium fondu et projetait à sa surface un mélange d'acide vanadique et de limaille d'aluminium. Cette limaille, agissant comme réducteur, produisait du vanadium qui se mélangeait à l'aluminium fondu, en produisant un alliage. En remplaçant l'acide vanadique par des oxydes divers, il obtenait des alliages de l'aluminium avec le nickel, le molybdène, le tungstène, l'uranium et le titane.

En 1898, Franck ⁽¹⁾ montrait qu'il est possible de réduire la plupart des oxydes, à température élevée, par la poudre d'aluminium. Il établissait ce fait pour les oxydes de glucinium, de zinc, de cadmium, de mercure, de plomb, de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel, les composés oxygénés du bore, du silicium, du phosphore, de l'arsenic. Presque aussitôt, Goldschmidt appliquait ces réactions à la préparation du chrome, du manganèse, du fer et à la production de hautes températures, en amorçant la réaction par la production d'une température très élevée en un point du mélange d'oxyde et de poudre d'aluminium.

Enfin, M. Fonzes-Diacon ⁽²⁾, en amorçant la réaction suivant le procédé donné par Goldschmidt, obtenait facilement la combinaison de l'aluminium pulvérisé avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic.

C'est encore sur un métal fortement divisé, c'est-à-dire dans un état comparable à l'état pulvérulent, que Cossa ⁽³⁾ a constaté les propriétés réductrices de l'aluminium vis-à-vis des solutions métalliques.

L'aluminium réduit en feuilles très minces, puis lavé à l'acide azotique, étant mis en présence de solutions métalliques, on constate : avec une solution neutre ou légèrement acide d'azotate d'argent ou encore une solution ammoniacale de chlorure d'argent, une formation d'argent métallique cristallin, au bout de six heures, avec les solutions de mercure, un précipité de mercure métallique ; avec les solutions d'azotate et d'acétate de plomb, un précipité lent, avec les solutions de chlorure, un précipité immédiat de plomb métallique ; avec des solutions de chlorure de thallium, un dépôt de thallium ; avec le sulfate, un précipité d'alun de thallium ; avec les solutions alcalines de zinc, un dépôt de zinc métallique.

(1) FRANCK, *Chemiker Zeitung*, p. 256, 1898.

(2) FONZES-DIACON, *Comptes rendus*, **130**, p. 1314, 1900.

(3) COSSA, *Il Nuovo Cimento*, (2), **3**, p. 75.

CHAPITRE VII

Aluminium au point de vue industriel.

C'est Sainte-Claire Deville qui créa l'industrie de l'aluminium. De 1855 à 1857, il fit les plus grands efforts pour rendre la préparation de l'aluminium industrielle, et son effort ne cessa que lorsque les procédés furent assez bien établis, pour que la préparation de l'aluminium fût facilement réalisable en grand.

Il serait trop long de donner, par le détail, les améliorations successives qu'il établit dans les essais faits à La Glacière. On les trouvera dans les *Annales de Chimie et de Physique* ⁽¹⁾. A titre historique, nous donnerons pourtant le mode de fabrication que Sainte-Claire Deville livra à l'industrie, à la suite de ses essais à Nanterre. Nous étudierons ensuite, successivement, les procédés chimiques et les procédés électriques. Si les procédés chimiques ne sont plus employés pour le moment, ils n'en offrent pas moins un grand intérêt et ils ont été étudiés scientifiquement; on ne peut pas en dire autant des procédés électriques.

PROCÉDÉS CHIMIQUES

PROCÉDÉ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. FABRICATION SUIVIE A NANTERRE ⁽²⁾

La fabrication comprenait la préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium, la fabrication du sodium, la préparation

⁽¹⁾ DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), 46, p. 415, 1856.

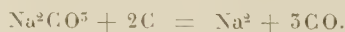
⁽²⁾ DEVILLE, *L'aluminium*.

de l'aluminium par réaction du sodium sur le chlorure double d'aluminium et de sodium.

a. *Préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium.* — De l'alumine, du sel marin et du charbon de bois sont intimement mélangés avec un peu d'eau, de manière à produire une pâte, que l'on façonne en boules de la grosseur du poing. Ces boules, desséchées au préalable à 150°, sont introduites dans un cylindre vertical en terre réfractaire muni à sa base d'une tubulure pour l'arrivée du chlore et à sa partie supérieure d'une seconde tubulure, qui conduit les vapeurs de chlorure double vers le vase où il se condense.

On chauffe graduellement le cylindre jusqu'au rouge, de manière à dessécher complètement le mélange, puis on fait arriver le chlore : il est totalement absorbé et le chlorure double formé distille. On le reçoit dans de grands pots en terre, fermés par un couvercle bien luté, qui donne passage à la tubulure amenant les vapeurs de chlorure double et à un tube de terre vertical conduisant les gaz dégagés dans des carnaux, en communication avec la cheminée de l'usine ; l'opération dure douze heures.

b. *Préparation du sodium.* — Sainte-Claire Deville avait considérablement perfectionné la fabrication du sodium ; il le préparait par action du charbon sur le carbonate de sodium en présence d'une quantité notable de chaux et le produisait à bas prix :



c. *Préparation de l'aluminium.* — La réaction du sodium sur le chlorure double est effectuée dans un four à réverbère, aussi semblable que possible à un four à soude, quoique de dimensions plus restreintes.

La cryolithe est employée comme fondant et la charge est composée de :

Chlorure double.	10 p.
Cryolithe	5 —
Sodium	2 —

Le chlorure double et la cryolithe pulvérisés sont mélangés avec le sodium coulé en petits lingots et le tout est jeté sur la sole du four que l'on a chauffé à l'avance. Les registres du four sont alors fermés pour empêcher autant que possible l'accès de l'air.

Bientôt, une réaction très vive se manifeste, avec production d'une

quantité de chaleur telle, que les parois du four et la matière elle-même sont portées au rouge vif. La fusion du mélange s'opère presque complètement sous cette influence; cependant il faut ouvrir les registres et rendre la flamme sur la sole, de manière à échauffer également toute la masse des scories et à fondre l'aluminium. Quand on juge l'opération terminée, on coule la masse par une ouverture faite à la face postérieure du four et on reçoit la scorie dans des bâches en fonte. A la fin de la coulée, arrive en un seul jet, l'aluminium qui vient se réunir à la partie inférieure de la scorie encore liquide. Il se réunit en une seule masse de 6 à 8 kilos.

Ce procédé, presque sans modification, resta le seul industriel de 1857 à 1887. Il a été appliqué par l'usine de Salindres (Gard) qui ne cessa de fabriquer de l'aluminium, par ce procédé, qu'en 1889.

PROCÉDÉ CASTNER, DIT DEVILLE-CASTNER ⁽¹⁾

Ce procédé n'est qu'une copie du procédé de Sainte-Claire Deville; mais, appliqué sur une grande échelle, avec le secours de capitaux importants et les perfectionnements mécaniques qui sont en usage dans l'industrie moderne, il a permis d'abaisser le prix de l'aluminium à 50 francs le kilogr. Il était exploité, dès 1889, par la Compagnie de l'Aluminium à Oldbury, près Birmingham.

a) *Préparation du chlorure double.* — Le mélange d'hydrate d'alumine, de sel et de charbon, humecté d'eau, est jeté dans un moulin semblable à ceux qui servent à fabriquer les tuyaux de drainage. Sous l'influence d'une forte pression, il en sort en morceaux cylindriques, qu'un ouvrier coupe en fragments de trois pouces environ de longueur. Ces fragments sont empilés sur le dessus des fourneaux et séchés en quelques heures. On en remplit des cornues horizontales en briques réfractaires de dix pieds de longueur, préalablement chauffées. Après 4 heures, temps nécessaire pour chasser toute l'eau contenue dans l'alumine hydratée, on ouvre les valves qui amènent le chlore emmagasiné dans des gazomètres en plomb. Derrière les cornues, se trouvent les chambres de condensation, construites en briques, munies d'ouvertures ou clapets et communiquant par un rampant avec la cheminée de l'usine. Au commencement, le chlore

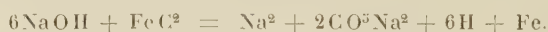
(1) ROSCOE, *Chemical News*, 14 juin 1889; *Moniteur Scientifique*, p. 972, 1889.

est absorbé tout entier par la charge et il passe uniquement de l'oxyde de carbone dans les chambres où il brûle. Quand il commence à se développer des fumées denses, on ferme les chambres. On laisse passer le chlore pendant 62 heures. Le produit d'un banc de 5 cornues est de 1600 à 1800 livres anglaises.

Le chlorure d'aluminium ainsi préparé contenait environ 0,5 pour 100 de fer sous forme de chlorures ferreux et ferrique. Castner le purifiait en le refondant avec un peu de sodium, qui réduit le fer, dont la teneur tombe à 0,01 pour 100, soit 1/10000. Le chlorure double ainsi purifié est coulé dans des lingotières.

b) *Préparation du sodium*. — Le sodium est obtenu, d'une façon très avantageuse, par action de la soude fondue sur un carbure de fer, de formule FeC_2 , obtenu en chauffant le peroxyde de fer avec du goudron. Ce carbure fonctionne comme le charbon, mais a l'avantage de rester en contact intime avec la soude fondue, ce que ne fait pas le charbon, qui surnage.

La réaction s'exprime par l'équation :



c) *Préparation de l'aluminium*. — La réduction est opérée dans un grand fourneau à réverbère à sole inclinée vers la paroi antérieure, percée de plusieurs ouvertures, situées à des hauteurs différentes. Le chlorure double pulvérisé est mélangé à de la cryolithe pulvérisée, dans la proportion de 2 pour 8; d'autre part, le sodium en barres est coupé en tranches minces par une machine et les matériaux, nécessaires à une charge, sont mélangés intimement dans un bac tournant, placé au-dessus du fourneau. Lorsque le fourneau a atteint la température voulue, la charge y est introduite rapidement, au moyen de semoirs.

La réaction commence immédiatement et la charge entre en fusion; on chauffe de nouveau 2 heures. On ouvre le trou inférieur fermé par un tampon d'argile et le métal fondu s'écoule dans des moules. On fait alors couler la scorie dans des wagonnets et le four est prêt pour une nouvelle charge.

De chaque charge, composée d'environ 1200 livres de chlorure, 600 livres de cryolithe et 550 livres de sodium, on obtient 115 à 120 livres d'aluminium.

PROCÉDÉ NETTO⁽¹⁾

Ce procédé est une application ingénieuse des méthodes données par H. Rose et J. Percy en 1855. Il a été appliqué en 1889 dans l'usine de l'Alliance Aluminium Co Limited, à Walsend, près de Newcastle.

Il consiste essentiellement à fondre à part de la cryolithe, puis, lorsqu'elle est tout entière en fusion, à y introduire le sodium. On évite ainsi la volatilisation du métal alcalin en pure perte; de plus, au moment du contact, non seulement il y a mélange parfait des substances, mais encore la chaleur dégagée par la réaction intervient utilement, pour maintenir la masse en pleine fusion et favoriser la réunion en culot, de l'aluminium déplacé :



Dans la pratique, on opère sur plusieurs quintaux de cryolithe que l'on fond avec adjonction de chlorure de sodium ou d'un autre fondant approprié, dans un four à sole, à flamme directe. Lorsque la masse est en fusion tranquille, on la fait passer dans un récipient de fer, d'une construction analogue à celle des convertisseurs Bessemer. Là, elle est traitée par le sodium que l'on fait plonger dans la masse; c'est-à-dire qu'un bloc de sodium de 5 à 7 kilos est introduit dans la cryolithe fondue, au moyen d'un plongeur manœuvré par deux hommes masqués et gantés. La réaction se produit aussitôt avec un fort bouillonnement et se termine en quelques minutes.

Le contenu du convertisseur est vidé dans une forme conique en fonte; après refroidissement, l'aluminium se trouve réuni en un lingot à la pointe du moule. On obtient un aluminium à 95-96 pour 100.

D'ailleurs, grâce à une légère modification, on peut obtenir un aluminium à 99-99.5 pour 100. Il suffit de pratiquer l'opération en deux fois. On traite premièrement la cryolithe par le tiers du sodium nécessaire, ce qui amène la réduction de la silice et de l'oxyde de fer; on traite ensuite la cryolithe, ainsi purifiée, par le reste du sodium.

De toute façon, la scorie est composée de fluorure de sodium; il

(¹) NETTO, *Zeitsch. angewandte Chem.*, p. 448, 1889; *Moniteur scientifique*, p. 161, 1890.

suffit de la fondre avec du sulfate d'alumine et de lessiver de manière à enlever le sulfate de sodium produit, pour obtenir la cryolithe nécessaire aux opérations suivantes :



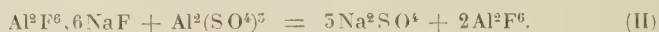
PROCÉDÉ GRABAU⁽¹⁾

Grabau avait cherché à faire, de la fabrication de l'aluminium, un procédé en cycle, dans lequel les seules matières consommées seraient le sulfate d'alumine et le sodium.

Son procédé consiste à traiter le fluorure d'aluminium par la moitié de la quantité de sodium, qui serait nécessaire pour le réduire ; tout le fluor reste, à la fin de l'opération, sous forme de cryolithe :



Cette cryolithe, traitée par le sulfate d'alumine, reproduit le fluorure d'aluminium nécessaire pour recommencer le cycle, c'est-à-dire la réaction représentée par l'équation (I) :



Dans la plupart des méthodes chimiques, les corps fondus employés à la préparation de l'aluminium réagissent sur les vases employés et se chargent, de ce fait, d'impuretés qui passent dans l'aluminium.

Dans le procédé Grabau, tout est combiné pour éviter ce défaut. Le fluorure d'aluminium pulvérisé, composé infusible, est porté au rouge sombre dans une cornue verticale fixe, le sodium est fondu dans une autre, voisine. Au moment convenable, on fait tomber le sodium d'abord, le fluorure ensuite dans un convertisseur placé au-dessous des cornues, mobile sur des tourillons et refroidi par un courant d'eau.

La réaction se produit, très vive. La cryolithe formée, moins fusible que l'aluminium, tend à se solidifier contre les parois du convertisseur et la couche ainsi formée protège ces parois. L'aluminium produit et la scorie sont versés, avant la solidification, dans un moule.

⁽¹⁾ GRABAU, *Zeitsch. angewandte Chem.*, 2, p. 440 et 491, 1883; *Moniteur scientifique*, p. 694, 1889.

La figure des appareils se trouve dans l'article de la *Zeitschrift für angewandte chemie*.

PROCÉDÉS ÉLECTRIQUES

Adolphe Minet ⁽¹⁾, dont la compétence est indiscutable, distingue dans les méthodes électriques, deux classes : les méthodes électrolytiques proprement dites, les méthodes électrothermiques.

Dans les méthodes électrolytiques, on opère avec des forces électromotrices les plus voisines possible des forces électromotrices de décomposition, correspondant aux électrolytes traités et les masses du métal produit sont toujours proportionnelles aux quantités d'électricité mises en jeu, c'est-à-dire au nombre de coulombs qui traversent l'électrolyte.

Dans les procédés électrothermiques, la force du courant aux électrodes est au moins égale à la force électromotrice d'un arc voltaïque, soit 50 à 55 volts. Le poids du métal produit peut être supérieur à celui que l'on calcule, en se basant sur la quantité d'électricité employée, ce qui tient à ce que la décomposition du sel est due à l'action de la chaleur qu'apporte l'agent électrique, combinée à l'action des réducteurs.

PROCÉDÉ MINET

Le procédé Minet offre un intérêt scientifique considérable. D'une part, le procédé Minet est le seul procédé électrolytique qui ait fonctionné en grand ; d'autre part, Minet, comme Sainte-Claire Deville, a fait précéder l'installation industrielle de ses procédés de leur étude scientifique et a publié ses résultats sans en rien cacher ⁽²⁾, différant totalement ainsi des autres ingénieurs.

Une première installation a été faite à Paris, impasse du Moulin-Joli, de mars 1887 à mars 1888 ; on y a procédé à des études et on n'y a fabriqué que 500 kilogrammes d'aluminium et 1500 kilogrammes d'alliages. Une installation plus importante a ensuite été établie à

⁽¹⁾ MINET, *L'aluminium*, Paris, 1892, Bernard Tignol, p. 150.

⁽²⁾ MINET, *Comptes rendus*, **110**, p. 542 et 1190, 1890 ; *Comptes rendus*, **111**, p. 605, 1890 ; *Comptes rendus*, **112**, p. 231, 1891.

Creil et a fonctionné de 1888 à 1891. Elle a été remplacée par l'usine établie à Saint-Michel (Savoie). Toutes ces usines étaient dirigées par MM. Bernard frères.

Après un choix raisonné, Minet a adopté, pour la composition du bain, un mélange de chlorure de sodium et de cryolithe dont la composition répond à la formule $12\text{NaCl} + \text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{NaF}$. Le point de fusion de ce mélange est 675° ; sa densité à 829° est 1,76; la conductibilité électrique à 870° est 3.1. Il n'émet pas de vapeurs jusqu'à 1056° .

Pendant l'électrolyse, il se forme au pôle négatif de l'aluminium et au pôle positif du fluor et du fluorure de sodium. Le fluorure d'aluminium est détruit d'une façon continue; aussi, pour que le bain ne cesse pas de se prêter à l'électrolyse, faut-il en maintenir la composition constante; ce à quoi on parvient, soit en y ajoutant du fluorure d'aluminium, soit en y ajoutant de l'alumine qui, au contact du fluor mis en liberté à l'électrode positive, se transforme en fluorure d'aluminium :



Ces additions sont faites assez fréquemment pour maintenir le niveau du bain constant.

Parallèlement à l'étude de l'électrolyte, Minet a étudié la nature des cuves à employer pour l'électrolyse. Il est de toute nécessité que la cuve ne soit pas attaquée par l'électrolyte; or, aucune substance, autre que le charbon aggloméré, ne résiste aux fluorures fondus. Minet a résolu le problème en employant une cuve parallélépipédique en fonte, établie en dérivation sur l'électrode négative par l'intermédiaire d'une résistance, calculée pour que 95 pour 100 du courant passent dans l'électrolyte et 5 pour 100 dans la cuve. Au moyen de cet artifice, les parois intérieures de la cuve sont continuellement recouvertes d'une couche d'aluminium infiniment mince qui les protège contre l'action corrosive du bain. Les électrodes positive et négative sont constituées par des prismes de charbon aggloméré suspendus dans le bain; sous la cathode se trouve disposé une sorte de creuset qui reçoit l'aluminium formé. Cet appareil est figuré dans Minet page 161.

La force électromotrice aux électrodes est voisine de 5 volts et l'intensité généralement voisine de 1000 ampères.

PROCÉDÉ COWLES⁽¹⁾

Les premiers fours Cowles furent installés à Cleveland (Ohio) : l'usine fut ensuite transférée à Lockport (N. Y.). La première installation de ce procédé en Europe est celle de Milton (Staffordshire).

Dans ce procédé, qui utilise de hautes tensions, l'alumine est fondue par l'arc, puis réduite par le charbon, suivant les uns, dissociée en ses éléments, aluminium et oxygène, suivant les autres. Dans le premier cas, on a :



Si, en effet, la production de l'aluminium était due à l'électrolyse, elle ne se ferait que par action d'un courant continu; or, on a constaté un très bon rendement en employant un courant de 900 ampères, une force électromotrice de 50 volts et 1100 alternances par minute. Par ce procédé, on produit des alliages et non de l'aluminium pur.

Les fours sont construits en briques réfractaires, avec des dimensions de 60×20×56 pouces. Aux deux extrémités, pénètrent, à travers un tube de fonte, les électrodes qui sont des faisceaux de 9 charbons de 2 pouces 1/4 chacun, fixés par leur base dans une garniture de fonte ou de cuivre. Ces électrodes peuvent être rapprochées ou écartées à volonté.

On commence par recouvrir le fond du four, d'une couche isolante de charbon de chêne qu'on a broyé à la meule, trempé dans un lait de chaux et fait sécher dans un tambour tournant chauffé à vapeur, puis sur des plaques de fer chaudes.

On introduit alors dans le four une forme rectangulaire en tôle, sorte de boîte sans fond ni couvercle, échancrée à l'endroit où se trouvent les électrodes. Tout l'intervalle compris entre la tôle et la paroi du four est garni de charbon calcaire, tandis qu'on introduit dans la boîte la charge à réduire, c'est-à-dire un mélange d'alumine, de charbon et du métal qui doit entrer dans l'alliage, et on retire avec précaution la forme en tôle. Au moyen de cet artifice, la charge se

(¹) COWLES, 2^e Brevet, *Moniteur scientifique*, p. 162, 1884. — DAGGER, *Chemical News*, 15, p. 211 et 225, 1889.

trouve séparée des parois du four par une couche uniforme de matière protectrice.

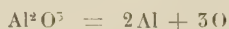
Le tout étant recouvert de charbon et le fourneau étant fermé par un couvercle en tôle, percé d'un trou pour l'échappement des gaz, on débute par un courant de 5000 ampères qu'on porte peu à peu à 50'0. Ils s'échappe un mélange d'acide carbonique, d'azote et de carbures; le métal fondu gagne le fond du four. L'opération dure une heure et demie. Dès qu'elle est terminée, on fait passer le courant dans un autre four, en sorte que l'opération est continue.

PROCÉDÉ HÉROULT⁽¹⁾

Ce procédé est en réalité le seul employé actuellement à la fabrication de l'aluminium. En effet, le procédé de Hall employé aux États-Unis est identique au procédé Héroult employé en France et c'est seulement grâce à une disposition particulière de la loi des brevets américains, qu'ils sont restés individualisés au point de vue industriel⁽²⁾.

Les principales Sociétés exploitant ce procédé en 1900, étaient : pour la France, la Société Électrométallurgique Française dans les usines de La Praz-sur-l'Arc (Savoie) et de Froges (Isère), la Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue à Saint-Michel (Savoie); pour la Suisse, la Société de l'Aluminium, dans son usine de Neuhausen, près de Schaffouse; pour l'Angleterre, la British Aluminium Company, qui avait son usine à Foyers (Écosse); enfin pour les États-Unis, la Pittsburg Production Co à Pittsburg et la New Kensington and Niagara Falls, aux chutes du Niagara.

Dans le procédé Héroult, on admet que l'alumine est électrolysée :



L'oxygène naissant, en arrivant au contact de l'anode en charbon, la brûle, en donnant de l'oxyde de carbone qui se dégage par un trou du couvercle de l'appareil. Il y a donc usure de l'électrode de charbon et apport constant dans le bain des impuretés minérales de ce charbon, d'où la nécessité d'employer du carbone pur. Au cours de l'électrolyse, l'alumine disparaît et il est nécessaire d'en intro-

⁽¹⁾ HÉROULT, *Zeitsch. angewandte Chem.*, **2**, p. 154, 1889.

⁽²⁾ MATIGNON, *Moniteur scientifique*, p. 490, 1900.

duire constamment par le second trou, percé dans le couvercle de l'appareil.

L'alumine ayant pour chaleur de formation 594 calories environ, sa décomposition par le courant est précédée par celle du peroxyde de fer et de la silice, dont les chaleurs de formation sont moindres, tandis que le chlorure de sodium, le fluorure de sodium et le fluorure d'aluminium contenus dans le fondant, ayant des chaleurs de formation bien supérieures à celle de l'alumine, ne sont pas décomposés. Il en résulte que le fer et le silicium contenus dans les fondants passent dans les premières portions d'aluminium produites. A partir de ce moment, comme on ne renouvelle pas les fondants, si on entretient le bain avec de l'alumine pure et si le charbon de l'électrode est pur, l'aluminium produit sera lui-même pur.

Le four est un creuset en pisé de charbon, contenu dans une boîte en fonte, sur laquelle sont sertis de gros câbles de cuivre, comme conducteurs. La cathode est constituée par de l'aluminium fondu, contenu au fond du creuset, l'anode par un gros cylindre de charbon.

Les fours fonctionnent avec un ampérage d'environ 6000 ampères et un voltage qui ne dépasse jamais 20 volts.

Enfin, le bain d'électrolyse est formé par une dissolution d'alumine dans un mélange facilement fusible, constitué généralement par de la cryolithe mélangée de fluorure de calcium et de sel marin.

IMPURETÉS DE L'ALUMINIUM INDUSTRIEL ET ANALYSE

Sainte-Claire Deville⁽¹⁾ avait déjà donné une méthode d'analyse de l'aluminium. M. Moissan⁽²⁾ a indiqué la nature des impuretés de l'aluminium industriel et donné une méthode permettant de les doser exactement. Cette méthode a été rendue plus rapide par M. Balland, mais les modifications apportées par M. Balland n'ont pas été admises par M. Moissan, qui les considérait comme susceptibles de produire des erreurs.

(1) DEVILLE, *L'aluminium*.

(2) MOISSAN, *Comptes rendus*, **119**, p. 42, 1894; *Comptes rendus*, **121**, p. 794 et 850, 1895; *Comptes rendus*, **125**, p. 276, 1897.

L'aluminium industriel contient du silicium, du fer, du carbone, de l'azote et souvent du sodium. Les quatre premières impuretés en modifient considérablement les propriétés physiques, en particulier la limite d'élasticité et la charge à la rupture; le sodium facilite son attaque par l'eau et les solutions salines.

Il convient d'ailleurs de faire remarquer que la quantité de ces impuretés, notable au début, a toujours été en décroissant à mesure que progressait l'industrie et qu'augmentaient les exigences des consommateurs.

Deux analyses. prises dans un travail de M. Moissan et se rapportant à l'aluminium produit en 1895 et à celui que l'on produisait en 1897, en témoignent :

	1895	1897
Cuivre	1,20	Traces
Silicium.	1,58	0,08
Fer	1,15	0,32
Aluminium	96,33	99,18
	100,26	99,58

ANALYSE QUALITATIVE

On caractérise le cuivre en dissolvant 2 grammes de métal dans l'acide chlorhydrique étendu, traitant par l'hydrogène sulfuré et recherchant le cuivre dans le précipité produit. Il est facile de caractériser l'azote en attaquant le métal par une solution de potasse à 1/10; l'hydrogène qui se dégage contient l'azote sous forme d'ammoniaque, que l'on décèle, en faisant passer le gaz dans du réactif de Nessler.

Pour déceler le carbone, on peut attaquer 10 grammes de métal par une solution concentrée de potasse. Le carbone reste comme résidu; on le lave, on le sèche, puis on le brûle dans un tube à combustion et on recueille l'anhydride carbonique produit.

Il n'existe pas de méthode avantageuse pour reconnaître le sodium et le silicium, en dehors des méthodes données à l'analyse quantitative.

ANALYSE QUANTITATIVE

Cas de l'aluminium sans cuivre.

Dosage du silicium. — On attaque 5 grammes de métal par l'acide chlorhydrique à 1/10. Le résidu qui contient du carbone, du silicium, du fer et de l'aluminium est séparé et attaqué par le carbonate de sodium dans un creuset de platine. On reprend le produit de cette attaque par l'acide chlorhydrique étendu et on réunit cette solution à la première. On évapore ces solutions au bain-marie jusqu'à dessiccation complète et disparition de l'acide chlorhydrique. En reprenant le résidu sec par de l'eau, contenant très peu d'acide chlorhydrique, on obtient la silice insoluble qui est lavée, jetée sur un filtre, séchée, calcinée et pesée.

Dosage de l'aluminium et du fer. — La solution chlorhydrique provenant de la séparation de la silice, amenée à occuper 500 cc., sert à ce dosage. On en prélève 25 cc., on les neutralise exactement par l'ammoniaque et on précipite l'aluminium et le fer par le sulfure d'ammonium. Ce précipité est laissé en digestion pendant une heure; il est ensuite lavé avec beaucoup de soin, recueilli sur un filtre, séché et calciné. Pendant la calcination, le sulfure de fer passe à l'état de sulfate, puis d'oxyde, en sorte que la pesée du résidu de la calcination donne le poids de l'alumine et du sesquioxyde de fer.

On prend maintenant 250 cc. de la même solution chlorhydrique et on les réduit par évaporation à 100 cc. On y ajoute de la potasse caustique, qui précipite le fer à l'état de sesquioxyde et redissout l'alumine; on porte 10 minutes à l'ébullition, lave par décantation et recueille sur un filtre. Le sesquioxyde de fer ainsi obtenu n'étant pas tout à fait pur, il est indispensable de le reprendre par l'acide chlorhydrique et de réitérer le traitement à la potasse; ce qui permet d'obtenir un oxyde pur, qui est redissous par l'acide chlorhydrique et précipité, cette fois, par l'ammoniaque. Sa pesée donne le sesquioxyde de fer et partant le fer. La différence entre le poids des oxydes mixtes, multiplié par 10 pour tenir compte des volumes, et le poids du sesquioxyde de fer, donne l'alumine et partant l'aluminium.

Dosage du carbone. — 2 grammes de métal en limaille sont triturés

au mortier avec 10 à 15 grammes de bichlorure de mercure et un peu d'eau. Ce mélange, séché au bain-marie, est placé dans une nacelle que l'on porte au rouge, dans un tube traversé par un courant d'oxygène pur. Il se forme de l'anhydride carbonique, qui est recueilli dans un tube de Liebig, garni de potasse et suivi de deux tubes à potasse solide.

Dosage du sodium. — Le procédé est fondé sur ce que l'azotate d'aluminium est détruit par la chaleur en donnant de l'alumine, à une température où l'azotate de sodium n'est pas décomposé.

On attaque 5 grammes de métal par l'acide azotique étendu de son volume d'eau, à une douce température. La solution est évaporée à sec et le résidu chauffé à une température inférieure à la fusion de l'azotate de sodium. On reprend plusieurs fois par l'eau, filtre et évapore. Le résidu d'évaporation étant chauffé plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique, tout le sodium reste à l'état de chlorure neutre que l'on dose par l'azotate d'argent.

Cas de l'aluminium avec cuivre.

Si l'aluminium contient du cuivre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré. Par filtration, on isole le sulfure de cuivre, qui est redissous dans l'acide azotique, de façon à obtenir une solution, dans laquelle on dose le cuivre par la méthode électrolytique de M. Riche et on recueille une solution qui sert au dosage des autres impuretés, par les méthodes données ci-dessus.

PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINIUM INDUSTRIEL

Nous avons précédemment indiqué les propriétés de l'aluminium pur massif et pulvérisé; nous avons séparé volontairement cette étude, qui présente de la netteté, de l'étude des propriétés de l'aluminium industriel, fréquemment impur.

On ne peut pas fixer les propriétés d'un corps impur, à impuretés variables; il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'on rencontre des divergences dans les opinions des chimistes. Une polémique assez vive s'est élevée en 1899 entre plusieurs savants, en particulier entre

M. Ditte⁽¹⁾ et M. Moissan⁽²⁾ au sujet de ces propriétés. Elle est sans intérêt à l'heure actuelle, parce qu'elle portait sur des qualités d'aluminium qui n'existent plus dans le commerce.

Il y a lieu toutefois de dégager de ces discussions un certain nombre de faits bien établis, qui renseignent sur les avantages et les inconvénients de l'aluminium, employé comme récipient dans la cuisine, l'alimentation, les équipements militaires, etc.

M. Ditte a montré que l'inaltérabilité apparente de l'aluminium par l'eau, les acides sulfurique et azotique étendus, tient à ce que le métal se recouvre immédiatement d'une couche d'hydrogène et d'alumine, d'hydrogène ou de bioxyde d'azote, continue, imperméable et très adhérente, qui supprime tout contact entre l'aluminium et le liquide. Si on se débarrasse des gaz, soit par l'ébullition, soit par le vide, l'attaque qui se trouvait limitée, se continue. Il en est de même pour les acides acétique, tartrique, citrique, oxalique et pour la solution de chlorure de sodium.

L'altérabilité de l'aluminium impur est toujours plus grande que celle de l'aluminium pur. En effet, les particules étrangères, aussi bien celles des métaux étrangers que celles du carbone, forment avec l'aluminium qui les entoure, de petits éléments de pile. En présence de l'eau, l'endroit occupé par la particule étrangère se recouvre d'alumine hydratée, en même temps qu'il s'entoure d'une auréole brillante, due à l'attaque du métal, qui est rapidement perforé.

Le sodium favorise plus particulièrement l'attaque de l'aluminium par l'eau. Si on laisse longtemps de l'eau en contact avec de l'aluminium contenant du sodium, on voit d'abord se former une petite couche d'alumine à la surface du métal. Quelques jours après, la réaction de l'eau est devenue alcaline, il s'est formé, aux points qui contiennent du sodium, de la soude qui réagit sur l'aluminium pour donner un aluminat alcalin. Cet aluminat est décomposé par l'eau, avec formation d'alumine insoluble et régénération de soude, qui recommence à attaquer le métal et le transforme rapidement en alumine.

⁽¹⁾ DITTE, *Comptes rendus*, **127**, p. 919, 1898; *Comptes rendus*, **128**, p. 195, 793, 970, 1899.

⁽²⁾ MOISSAN, *Comptes rendus*, **128**, p. 895, 1899.

M. Moissan⁽¹⁾ a tiré des faits qui viennent d'être exposés quelques conclusions très sages qui doivent servir de règle dans l'emploi de l'aluminium industriel :

1^o Il y aurait tout intérêt pour l'industrie à obtenir un aluminium aussi pur que possible, dont les propriétés deviendraient constantes et fourniraient toujours les mêmes résultats ;

2^o La résistance de l'aluminium à l'altération sera très grande, si on n'emploie que le métal pur, exempt de sodium, si les pièces sont façonnées par estampage et non soudées, si l'homogénéité du métal est parfaite, de façon à empêcher la formation de couples électriques, enfin, et pour le même motif, si l'aluminium est toujours employé seul et non relié ou soudé à des pièces de fer ou de laiton.

APPLICATIONS

Confection de menus objets. — L'aluminium peut remplacer le fer et le cuivre dans un grand nombre de leurs emplois. On l'utilise pour la fabrication de petits objets, tels que jumelles de théâtre, étuis, dés à coudre, bijoux, couverts de table, etc. Jusqu'ici, ces applications n'ont pas la faveur du public. Cela semble tenir à ce que l'aluminium, qui ressemble au zinc et qui ne prend pas de patine, n'est pas un métal artistique. Nous pouvons considérer comme admirables une grille en fer forgé ou un plat d'étain qui sont faits d'un métal sans valeur, mais d'un métal que les artistes ont employé de tout temps pour leurs œuvres ; nous ne considérerons pas comme beaux les mêmes objets faits en aluminium, parce que ce métal n'a pas de passé artistique.

Médailles et monnaies. — On frappe depuis longtemps déjà des médailles en aluminium. L'État français doit remplacer très prochainement les pièces de bronze de 5 et 10 centimes par des pièces en aluminium. La pièce de 10 centimes pèsera 5 grammes et aura un diamètre de 50 millimètres, celle de 5 centimes pèsera 2 grammes avec un diamètre de 25 millimètres. Le poids de l'aluminium prévu pour cette opération est de 2 171 250 kilos et la pureté exigée est de 990 millièmes.

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, 449, p. 42, 1894.

Usages divers. — On emploie avec avantage et de plus en plus l'aluminium, pour confectionner des feuilles minces servant à envelopper les substances alimentaires, pour la fabrication des fils destinés à conduire l'électricité, dans la fabrication des automobiles, des ballons dirigeables et de bateaux légers facilement transportables.

Dans toutes ces applications où la légèreté est indispensable, l'aluminium se montre très utile.

Objets de cuisine et d'équipement militaire. — L'aluminium est employé à la confection des casseroles, employées dans les cuisines et des marmites, bidons, quarts, etc., employés par les troupes en campagne. Sa substitution au fer battu, pour ce dernier usage, permet de diminuer la charge du soldat de 800 grammes environ. C'est précisément au sujet de cet emploi, que se sont élevées les polémiques dont nous avons parlé. Pour cette application, en effet, le métal est presque constamment en contact avec de l'eau, des solutions salines, des graisses, des matières organiques et il n'est pas d'usage, pour lequel on réclame de lui une plus grande résistance.

Nous ne pouvons mieux faire que de renvoyer le lecteur à l'article écrit sur ce sujet par M. Balland⁽¹⁾, dont la compétence en ces matières est bien connue. Par une série d'expériences pratiques et très consciencieuses, il établit que l'aluminium est moins attaqué par les substances alimentaires, que les métaux couramment employés, tels que le fer, le cuivre, l'étain.

Les expériences étaient faites sur des lames d'aluminium de 5 grammes, ayant une surface de 58 centimètres carrés, tranche comprise. Pour l'essai, ces lames étaient parfaitement nettoyées puis pesées; elles étaient introduites dans les solutions à étudier pendant un temps déterminé, étaient alors retirées, brossées avec une brosse à ongles, lavées, séchées et pesées de nouveau. La perte de poids faisait connaître l'action du liquide.

Avec de l'eau de Seine filtrée, la perte la plus forte a été de 0^{gr},025 pour 100 centimètres carrés en quatre mois. Avec une solution de chlorure de sodium à 5 pour 100, elle a été de 0^{gr},045 pour la même surface et le même laps de temps, de 0^{gr},549 pour le vinaigre blanc; avec l'alcool à 60°, elle est nulle; avec le vin elle est de 0^{gr},020 à l'abri de l'air et de 0^{gr},097 à son contact.

(1) BALLAND, *Revue de l'intendance militaire* (nouvelle série), 5, p. 325, 1892.

Ces quelques exemples, pris parmi de nombreuses déterminations, établissent que l'aluminium peut être employé avec avantage à la confection des vases, servant aux usages domestiques. La plupart des liquides ont sur lui une action moindre que sur le fer, le cuivre ou l'étain.

Pour ces applications et pour obtenir des vases de toutes formes, il était très désirable de posséder un procédé, pour souder l'aluminium. Les essais ont été nombreux mais peu satisfaisants et il était toujours nécessaire d'employer, comme soudure, un alliage qui constituait avec les parties voisines, un couple électrique favorisant l'attaque du métal par les liquides. La soudure autogène de l'aluminium peut être pratiquée depuis quelques années ⁽¹⁾.

Le procédé est basé sur ce fait que l'aluminium devient mou à une certaine température et peut se souder à lui-même par martelage. Après les avoir bien nettoyées, on superpose les deux pièces à souder sur un largeur variant de 5 à 10 millimètres, suivant l'épaisseur du métal ; puis, on les chauffe au moyen d'une soufflerie. Aussitôt que le métal devient mou, on martelle les deux parties superposées, en maintenant la température jusqu'à l'union parfaite des deux surfaces. La pièce, une fois refroidie, ne forme plus qu'un tout homogène, résistant aux coups, aux chocs et aux variations de température.

Alliages divers. — Nous avons déjà vu que par les procédés Cowles, Minet et Héroult, on pouvait préparer à volonté de l'aluminium ou des alliages d'aluminium. Ces alliages riches en aluminium ne sont généralement pas utilisés directement, mais leur addition, en proportion convenable, à d'autres métaux fondus permet la production d'alliages définis, d'une utilité incontestable pour les constructions mécaniques.

Il nous est impossible de traiter complètement cette question, et nous renvoyons le lecteur au livre de M. Minet (p. 260) où elle est exposée magistralement. La question peut être considérée à deux points de vue différents : au point de vue des combinaisons définies qui constituent ces alliages, ou au point de vue des propriétés mécaniques de ces nouveaux métaux. Le premier point de vue, quelque intéressant qu'il soit, ne peut être traité ici, faute de place.

(1) MATIGNON, *Moniteur scientifique*, p. 500, 1900.

L'étude des alliages définis, très développée depuis peu, constitue une chimie spéciale dont les méthodes ne sauraient être exposées en quelques lignes. L'étude des propriétés mécaniques des alliages est du ressort de l'ingénieur.

M, Minet divise les alliages d'aluminium en alliages légers, alliages de densité moyenne et alliages lourds.

Parmi les *alliages légers*, il range ceux qui contiennent de 95 à 98 pour 100 d'aluminium et ont encore la légèreté caractéristique de ce métal : tels sont l'aluminium à 2 pour 100 de cuivre et 1 pour 100 d'argent employé en orfèvrerie, les alliages à l'étain de Bourbouze, employés pour la soudure de l'aluminium, le silicium-aluminium, remarquable par sa malléabilité et sa résistance.

Dans les *alliages de densité moyenne*, se trouve le ferro-aluminium employé pour l'affinage de l'acier.

Enfin, parmi les principaux *alliages lourds*, on compte les bronzes et les laitons d'aluminium.

Le bronze d'aluminium, à 10 pour 100 d'aluminium, est un alliage remarquable, qui a été préparé pour la première fois et étudié par Debray. On l'obtient en fondant le cuivre et y ajoutant par portions la quantité convenable d'aluminium, pour atteindre la teneur de 10 pour 100 : on procède ensuite à plusieurs fusions pour rendre la masse homogène.

Bien que présentant un retrait considérable au moment de la solidification, il peut être moulé ; il peut également être forgé au rouge et martelé, sans déchirure, jusqu'à complet refroidissement. Il est d'un beau jaune d'or foncé, d'un poids spécifique de 7.7.

Sa résistance à la rupture est très grande et ne diminue pas rapidement par élévation de température, comme celle du cuivre. Il peut servir à la construction des chaudières et de toutes les pièces des machines à vapeur, à la confection des gros tuyaux des machines marines et à celle des hélices, à la fabrication des canons, sans parler de ses emplois dans la bouclerie, le harnachement, l'horlogerie, etc.

Affinage de l'acier. — Vers la fin de la fabrication de l'acier ⁽¹⁾, l'acier étant suffisamment décarburé et partiellement oxydé, on y ajoute des réactifs divers, destinés à corriger sa composition et à le

(1) LE VERRIER, *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 30 sept. 1891.

préparer à subir la coulée. Les réactifs qui ont été surtout employés pour cet usage, sont le ferromanganèse ou spiegeleisen et le ferrosilicium ou silicospiegel ; on peut à leur place employer avantageusement l'aluminium, sous forme de ferroaluminium ou mieux d'aluminium pur. Il suffit d'ajouter à l'acier en fusion un millième, rarement deux à trois millièmes d'aluminium, pour obtenir l'affinage. Dans cette opération, l'aluminium fond au contact de l'acier, s'y mélange, puis, après avoir produit l'action désirée, s'élimine complètement à l'état d'alumine, sans modifier en rien la teneur de l'acier en carbone. Son action est particulièrement avantageuse dans le traitement des aciers doux.

Dans l'affinage, on cherche surtout à éliminer l'oxyde de fer que contient l'acier et qui le rend peu fluide et à supprimer les gaz (oxyde de carbone ou hydrogène) qui produisent des soufflures. L'aluminium, grâce à ses propriétés réductrices énergiques, réduit immédiatement l'oxyde de fer ; l'alumine produite étant très légère et n'ayant d'affinité ni pour le fer ni pour l'oxyde de fer, se sépare facilement du métal. Il rend l'acier très fluide, il arrête immédiatement son bouillonnement et par là prévient complètement la production des soufflures.

Fer mitis. — L'addition de doses faibles d'aluminium au fer donne à ce métal la propriété d'être fondu aux températures ordinaires des fours de l'industrie, ce qui permettrait de faire des moulages en fer.

Le métal ainsi obtenu est connu sous le nom de *fer mitis* et a été trouvé par M. Otsberg, ingénieur suédois.

Pour l'obtenir, il chauffe des rognures de fer dans des creusets de plombagine, au moyen d'un four chauffé au pétrole. Au moment où le fer atteint l'état pâteux, il ajoute des quantités d'aluminium variant, suivant les cas, entre 2 et 7 dix-millièmes, à l'état de ferroaluminium ; la température s'élève considérablement, le métal devient liquide et il peut être coulé comme l'acier.

Le fer mitis est très homogène, il est sans soufflures ni pailles, il est aussi malléable et ductible que le fer et présente une densité égale.

(¹) MINET, *L'aluminium*, p. 500.

Préparation des métaux par l'aluminium. — Nous avons déjà indiqué (p. 94 et p. 96) les principes sur lesquels repose cette préparation qui consiste à faire un mélange d'aluminium et de l'oxyde dont on veut obtenir le métal et à allumer ce mélange sur un point; la réaction se propage dans toute la masse et on obtient en quelques instants le métal fondu, surmonté d'une couche d'alumine également fondue.

Cette méthode a été créée par M. Hans Goldschmidt en 1898 ⁽¹⁾; elle a été exposée par M. Matignon dans ses leçons du Collège de France ⁽²⁾.

Goldschmidt a établi qu'il n'est pas nécessaire de chauffer la totalité du mélange d'oxyde et d'aluminium à la température d'inflammation, mais qu'il suffit de provoquer l'inflammation sur un point, pour que la réaction se propage dans la masse entière du mélange froid. Il suit de là, qu'il n'est pas besoin de chauffer extérieurement le vase dans lequel se fait l'opération et que l'on se passe de fourneau et de combustible.

Il est d'ordinaire très difficile de trouver des vases qui résistent à la chaleur produite par une réaction sur leur surface interne et à celle qui est produite sur leur surface externe par le foyer. Dans le procédé Goldschmidt, les parois du creuset restent froides pendant la réaction et ne s'échauffent, par conductibilité, qu'après que la réaction est terminée. Les vases où doit se produire la réaction sont donc de fabrication facile et on a pu préparer des quantités importantes de métaux fondus, dans des vases en magnésie comprimée cerclés au moyen de cercles de bois.

Les vases dans lesquels on opère généralement sont des vases réfractaires ordinaires. Comme l'alumine attaque les silicates, on recouvre intérieurement les creusets d'une brasque d'alumine ou de magnésie. La meilleure brasque se prépare au moyen de magnésie calcinée à très haute température, dont on fait, par addition de 10 à 15 pour 100 d'eau, une pâte que l'on applique, avec la main ou une matrice en bois, sur les parois du creuset.

Après en avoir indiqué les avantages, entrons dans le détail du procédé. La méthode de Goldschmidt ne réussit bien que si on opère sur des quantités notables, c'est-à-dire sur plusieurs kilogrammes.

(1) GOLDSCHMIDT, *Zeitsch. angewandte Chem.*, **11**, p. 236, 1898.

(2) MATIGNON, *Moniteur scientifique*, p. 353, 1900.

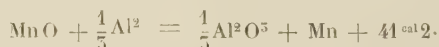
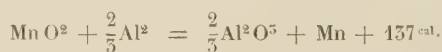
On amorce la réaction en plaçant à la surface du mélange d'oxyde et d'aluminium, une petite quantité d'une composition inflammable et susceptible de produire une température très élevée. Celle qui réussit le mieux s'obtient en pulvérisant finement 2 gr. 50 de bioxyde de baryum et y mêlant sur un papier 0 gr. 50 de poudre d'aluminium, quantités qui répondent à l'équation :



Ce mélange étant convenablement placé, on y plonge un ruban de magnésium qu'on allume. La réaction se propage dans toute la masse.

La vitesse de cette réaction est toujours considérable; elle peut dans certains cas devenir explosive. Comme elle dépend de deux facteurs : la chaleur dégagée par la réaction choisie et l'état physique du mélange, on peut la régler dans une certaine mesure.

On peut d'abord faire un choix entre plusieurs oxydes du même métal. Ainsi, dans la préparation du manganèse, la chaleur dégagée par la réaction, et dès lors la vitesse de la réaction est plus grande si l'on emploie le bioxyde de manganèse que si on emploie le protoxyde ou l'oxyde salin, comme l'indiquent les deux équations suivantes :



On peut en plus, ralentir la vitesse de la réaction, en employant de l'aluminium en grains de plus en plus gros; l'activer en employant de la poudre fine, l'activer également en opérant sur de grandes masses et quelquefois en faisant arriver de l'oxygène à la surface du mélange.

Les métaux obtenus par cette remarquable méthode ne contiennent jamais d'aluminium, si l'oxyde a été employé en excès; ils ne contiennent non plus jamais de carbone. La méthode est économique, en raison des petites quantités d'aluminium nécessaires; ainsi, 48 grammes d'aluminium, s'emparant d'un atome d'oxygène, sont capables de produire 55 grammes de manganèse, 206 grammes de plomb, en partant du protoxyde.

Nous donnerons à titre d'exemple la préparation du chrome. Le mélange d'oxyde de chrome et de poudre d'aluminium étant fait

dans les proportions strictement théoriques, indiquées par l'équation,



on verse une petite quantité du mélange dans le creuset et on l'enflamme. Aussitôt que la réaction est terminée, on projette de nouveau du mélange et ainsi de suite jusqu'à ce que le creuset soit complètement rempli. A chaque nouvelle addition, la couche de corindon, qui s'est solidifiée superficiellement, reprend l'état liquide et se laisse traverser par le chrome formé, que l'on trouve à la fin de l'expérience, réuni à la partie inférieure du creuset en un culot solide.

M. Goldschmidt a pu préparer ainsi 100 kilos de chrome en 25 minutes. Ce chrome, complètement exempt de carbone, est très recherché pour la fabrication des aciers chromés, dont il ne modifie pas la teneur en carbone.

Le manganèse se prépare comme le chrome.

Aluminothermie. — Dans la préparation des métaux par la méthode de Goldschmidt, la réaction, se produisant rapidement, porte à une température très élevée les masses réagissantes. Cette température est du même ordre que celles qu'on réalise au four électrique, ce qui a fait donner par Goldschmidt le nom de four électrique secondaire, aux vases dans lesquels il produit la réaction. En utilisant le thermophone de Wiborg, il a pu évaluer à environ 5000° la température produite dans la préparation du chrome.

La production du fer, par inflammation d'un mélange de sesquioxyde de fer et de poudre d'aluminium, ne fait pas exception à la règle: elle est accompagnée d'un développement de chaleur considérable. Le fer fondu produit est pur et exempt de carbone, et, comme l'oxyde de fer est d'un prix très peu élevé, la préparation n'exige qu'une très faible dépense.

Goldschmidt⁽¹⁾ dès 1900, a imaginé d'utiliser cette réaction peu coûteuse pour la production de hautes températures. Le procédé consiste, en somme, à employer l'aluminium pulvérisé comme combustible et à se servir comme comburant de l'oxygène combiné dans l'oxyde de fer,

(1) GOLDSCHMIDT, *Zeitsch. angewandte Chem.*, **43**, p. 919, 1900; *Zeitsch. angewandte Chem.*, **44**, p. 1258, 1901.

Veut-on porter à une température élevée une pièce métallique quelconque d'un volume moyen, on l'engage dans une caisse en bois tapissée de sable, on l'entoure du mélange d'aluminium et d'oxyde de fer, mélange appelé thermité, puis on recouvre ce mélange lui-même de sable, en ménageant un trou par lequel passera la cartouche d'allumage. On allume la cartouche et la pièce métallique se trouve en quelques instants portée à une très haute température.

Ce nouveau procédé, connu sous le nom d'aluminothermie, a reçu de très nombreuses applications que l'on trouve résumées dans un intéressant article de M. Matignon⁽¹⁾, auquel nous avons emprunté beaucoup. Nous n'en indiquerons que quelques exemples.

Supposons qu'on se propose de souder ensemble deux pièces de cuivre, deux tubes par exemple, on les fixe l'un vis-à-vis de l'autre dans une position convenable, on dispose sur le joint de la brasure en grains mélangée de borax, puis on entoure le tout d'une quantité convenable du mélange d'aluminium et d'oxyde de fer, que l'on fait réagir au moyen d'une cartouche. Après refroidissement, la soudure est faite et il ne reste qu'à détacher, par quelques coups de marteau, la scorie formée d'alumine et de fer.

Si les pièces ou tubes sont en fer ou en acier, on n'emploie même plus de soudure; il suffit de maintenir solidement ces pièces appliquées l'une contre l'autre et d'échauffer leur point commun au moyen du mélange aluminothermique, pour que les deux surfaces se soudent solidement⁽²⁾.

Dans certaines applications, on utilise à la fois la température produite et le fer en fusion. Le fer produit vient se déposer sur un point déterminé d'une pièce en fer ou en acier, rendu pâteux par la température élevée, ce qui permet de réparer les brèches des roues dentées, de réunir des fractures, de souder entre elles les extrémités des rails, etc.

⁽¹⁾ MATIGNON *Revue générale des Sciences*, **14**, p. 1075, 1905.

⁽²⁾ GOLDSCHMIDT, *Zeitsch. angewandte Chem.*, **15**, 680, 1902.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

État naturel.	5
Historique général	9
Ordre adopté	11

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Combinaisons avec les métalloïdes de la 1^{re} famille.

Fluorure d'aluminium anhydre	12
Fluorure d'aluminium hydraté.	14
Fluorures doubles, Cryolithe, etc.	16
Chlorure d'aluminium anhydre	20
Chlorure double d'aluminium et de sodium.	28
Chlorure d'aluminium hydraté	50
Combinaisons de chlorure d'aluminium et d'ammoniac	51
Bromure d'aluminium anhydre	55
Iodure d'aluminium anhydre	56

CHAPITRE II

Combinaisons avec les métalloïdes de la 2^e famille.

Alumine amorphe.	58
Alumine cristallisée. Reproduction du rubis.	40
Alumine hydratée.	48
Alumine colloïdale	55
Aluminates. Spinelles	54
Sulfure d'aluminium.	60
Sélénure d'aluminium.	61
Tellure d'aluminium.	62

CHAPITRE III

Combinaisons avec les autres métalloïdes.

Azoture d'aluminium	65
Phosphure d'aluminium.	64
Carbure d'aluminium	65

CHAPITRE IV

Sels oxygénés de l'aluminium.

Sulfate d'aluminium	68
Aluns basiques	71
Aluns	72
Azotate d'aluminium	78
Phosphate d'aluminium	79

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE V

Aluminium métallique. Historique.

Historique	82
----------------------	----

CHAPITRE VI

Aluminium au point de vue de la chimie pure.

Préparation de l'aluminium pur	88
Propriétés de l'aluminium pur massif	90
Propriétés de l'aluminium pur, en limaille	95

CHAPITRE VII

Aluminium au point de vue industriel.

Procédé Sainte-Claire Deville	97
Procédé Castner	99
Procédé Netto	101
Procédé Grabau	102
Procédé Minet	105
Procédé Cowles	105
Procédé Héroult	106
Impuretés de l'aluminium industriel	107
Propriétés de l'aluminium industriel	110
Applications	112
Alliages	114
Affinage de l'acier	115
Préparation des métaux par l'aluminium	116
Aluminothermie	118

•

65611. — PARIS, IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE
9, rue de Fleurus, 9.
